

6. FOLGE, 1953, BAND 11, HEFT 8

UNIVERSITY
OF MICHIGAN

APR 22 1953

PHYSICS
LIBRARY

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

Der ganzen Reihe 446. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN
Göttingen

F. MÖGLICH
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionseschluß am 10. Februar 1953

Inhalt

	Seite
R. Meier und K. Schuster, Jena: Zur Theorie der Schallausbreitung in piezoelektrischen Kristallen. (Mit 2 Abbildungen)	397
H. G. Reik, Karlsruhe: Zur Theorie irreversibler Vorgänge. II. (Mit 1 Abbildung)	407
H. G. Reik, Karlsruhe: Zur Theorie irreversibler Vorgänge. III. (Mit 1 Abbildung)	420

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. F. Möglich, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74, oder an Herrn Prof. Dr. H. Kopfermann, Göttingen, Baurat-Gerber-Straße 12, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die *Zeichnungen* sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den *Zitaten* wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band DM 34.— (U. S. \$ 8.16) zuzügl. Postgebühren. Einzelpreis dieses Heftes DM 5.20 (U. S. \$ 1.25).

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.

Seite

397

407

420

erher
des
ung,
ader-
züge

den-
e 12,

rek-
sind

Ver-
ist.

den.
ttel-
ügl.

ndes

A

6. F

E
elekt
wirku

E
Schal
Krist
liegen
Schal
stall-
stall-
nierte
und
dagege
den T
elekt
vorha
aus.
gerin
lässig

D
Krist
und 1

1)
Werk

2)

3)

1946.

4)

Nostr

5)

(1935)

6)

222 (1

An

Zur Theorie der Schallausbreitung in piezoelektrischen Kristallen

Von Rudolf Meier und Kurt Schuster

(Mit 2 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Es werden die Gesetze der Ausbreitung von ebenen Schallwellen in piezoelektrischen Kristallen unter Berücksichtigung der elektromechanischen Rückwirkung abgeleitet und auf drei für die Praxis wichtige Spezialfälle angewandt.

Eine genaue Kenntnis der physikalischen Gesetze, nach denen der Ablauf von Schallwellen in piezoelektrischen Kristallen erfolgt, ist für die Anwendung solcher Kristalle in der Ultraschalltechnik von grundlegender Bedeutung¹⁾. Die nächstliegende Aufgabe, die die Theorie zu lösen hat, betrifft die Ausbreitung ebener Schallwellen im unendlich ausgedehnten Kristall. Diese Grundaufgabe der Kristall-Akustik ist erheblich komplizierter als die entsprechende Aufgabe der Kristall-Optik, weil für den Lichtwellen-Vorgang der durch den Tensor ϵ charakterisierte Zusammenhang zwischen den Vektoren der dielektrischen Verschiebung und der elektrischen Feldstärke maßgebend ist, für den Schallwellen-Vorgang dagegen der durch die sechszellige Matrix c charakterisierte Zusammenhang zwischen den Tensoren Spannung und Deformation. Die Verknüpfung von elastischen und elektrischen Vorgängen, die darüber hinaus in den piezoelektrischen Kristallen vorhanden ist, wirkt sich auch in den Gesetzmäßigkeiten der Schallausbreitung aus. Der Einfluß dieser elektromechanischen Kopplung ist zwar in vielen Fällen geringfügig. Er ist jedoch bei feineren Betrachtungen durchaus nicht zu vernachlässigen. In einigen Fällen tritt er auch stärker hervor.

Das Problem der Ausbreitung ebener Schallwellen im unendlich ausgedehnten Kristall wurde von Fues und Ludloff²⁾ im Zusammenhang mit den von Schaefer und Bergmann³⁾ an ultraschallerregten Kristallen beobachteten Lichtbeugungs-

¹⁾ Die physikalischen Grundlagen der piezoelektrischen Erscheinungen sind in den Werken von Voigt²⁾, Cady³⁾ und Mason⁴⁾ ausführlich dargestellt.

²⁾ W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig 1928.

³⁾ W. G. Cady, Piezoelectricity, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York and London 1946.

⁴⁾ W. P. Mason, Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics, D. van Nostrand Company, Inc., New York 1950.

⁵⁾ E. Fues u. H. Ludloff, S.-B. Preuß. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl. XIV, 225 (1935).

⁶⁾ C. Schaefer u. L. Bergmann, S.-B. Preuß. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl. XIV, 322 (1935).

erscheinungen behandelt. Die elektromechanische Kopplung in piezoelektrischen Kristallen wurde dabei nicht berücksichtigt. Als Resultat ergibt sich folgendes: Für jede beliebige vorgegebene Wellennormalenrichtung (= Ausbreitungsrichtung) im Kristall existieren im allgemeinen drei Wellen, die sich hinsichtlich ihrer Wellenzahl k bzw. ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit $v = \omega/k$ und ihrer Schwingungsrichtung unterscheiden. Die drei Wellenzahlen zugeordneten Schwingungsrichtungen stehen aufeinander senkrecht. Nur für spezielle Kristallrichtungen fällt die eine Schwingungsrichtung in die Ausbreitungsrichtung. In diesem Falle stellt die eine der drei Wellen eine reine Verdichtungswelle dar, die beiden anderen reine Transversalwellen.

Im folgenden sollen die kristall-akustischen Grundgesetze unter Berücksichtigung der elektromechanischen Kopplung abgeleitet und auf einige praktisch wichtige Spezialfälle angewendet werden. Es wird sich dabei zeigen, daß das oben angegebene Resultat in seiner Allgemeinheit bestehen bleibt und nur die Wellenzahlen und Schwingungsrichtungen im einzelnen eine Änderung ihrer Werte erfahren. Den Ausgangspunkt für unsere Überlegungen bilden die Bewegungsgleichung der Elastizitätstheorie und die Bedingung, daß im betrachteten Kristallbereich keine Raumladungen existieren:

$$\operatorname{div} \mathfrak{T} = \rho \ddot{\mathbf{q}}, \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = 0. \quad (2)$$

Hierbei bedeuten \mathfrak{T} den Spannungstensor, ρ die Dichte des Kristalls, \mathbf{q} den Verrückungsvektor, \mathfrak{D} den Vektor der dielektrischen Verschiebung. Werden die Komponenten des Verrückungsvektors mit ξ, η, ζ und die Komponenten des Spannungstensors mit X_x, X_y usw. bezeichnet, so erhält man nach (1) und (2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} &= \rho \ddot{\xi}, \\ \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} &= \rho \ddot{\eta}, \\ \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} &= \rho \ddot{\zeta}, \\ \frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Die elastischen, dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Kristalls bestimmen den Zusammenhang zwischen den Größen \mathfrak{T} und \mathfrak{D} einerseits, dem Deformationstensor \mathfrak{S} und der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} andererseits. Bei der Formulierung dieses Zusammenhanges, der das verallgemeinerte Hookesche Gesetz darstellt, legt es die Gestalt der Gln. (1) und (2) nahe, \mathfrak{T} und \mathfrak{D} als die abhängigen, \mathfrak{S} und \mathfrak{E} als die unabhängigen Größen einzuführen. Unter Berücksichtigung der elektromechanischen Kopplung erhält man dann die „vollständigen“ Materialgleichungen bei Benutzung des Giorgi-Systems in symbolischer Form⁴⁾:

$$\mathfrak{T} = c \cdot \mathfrak{S} - e \cdot \mathfrak{E}, \quad (4)$$

$$\mathfrak{D} = e \cdot \mathfrak{S} + \epsilon \cdot \mathfrak{E}. \quad (5)$$

Die Komponenten der Matrix c stellen die Elastizitätsmoduln dar, die Komponenten der Matrix e die piezoelektrischen Konstanten. In Komponentenform

lauten die Gln. (4) und (5):

$$\begin{aligned} X_x &= c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + 2c_{14}y_z + 2c_{15}z_x + 2c_{16}x_y - e_{11}E_x - e_{21}E_y - e_{31}E_z \\ Y_y &= c_{21}x_x + c_{22}y_y + c_{23}z_z + 2c_{24}y_z + 2c_{25}z_x + 2c_{26}x_y - e_{12}E_x - e_{22}E_y - e_{32}E_z \\ Z_z &= c_{31}x_x + c_{32}y_y + c_{33}z_z + 2c_{34}y_z + 2c_{35}z_x + 2c_{36}x_y - e_{13}E_x - e_{23}E_y - e_{33}E_z \\ Y_z &= c_{41}x_x + c_{42}y_y + c_{43}z_z + 2c_{44}y_z + 2c_{45}z_x + 2c_{46}x_y - e_{14}E_x - e_{24}E_y - e_{34}E_z \\ Z_x &= c_{51}x_x + c_{52}y_y + c_{53}z_z + 2c_{54}y_z + 2c_{55}z_x + 2c_{56}x_y - e_{15}E_x - e_{25}E_y - e_{35}E_z \\ X_y &= c_{61}x_x + c_{62}y_y + c_{63}z_z + 2c_{64}y_z + 2c_{65}z_x + 2c_{66}x_y - e_{16}E_x - e_{26}E_y - e_{36}E_z \\ D_x &= e_{11}x_x + e_{12}y_y + e_{13}z_z + 2e_{14}y_z + 2e_{15}z_x + 2e_{16}x_y + \varepsilon_{11}E_x + \varepsilon_{12}E_y + \varepsilon_{13}E_z \\ D_y &= e_{21}x_x + e_{22}y_y + e_{23}z_z + 2e_{24}y_z + 2e_{25}z_x + 2e_{26}x_y + \varepsilon_{21}E_x + \varepsilon_{22}E_y + \varepsilon_{23}E_z \\ D_z &= e_{31}x_x + e_{32}y_y + e_{33}z_z + 2e_{34}y_z + 2e_{35}z_x + 2e_{36}x_y + \varepsilon_{31}E_x + \varepsilon_{32}E_y + \varepsilon_{33}E_z. \end{aligned} \quad (6)$$

Die mit x_x, x_y usw. bezeichneten Komponenten von \mathfrak{S} lassen sich in bekannter Weise durch die räumlichen Ableitungen der Komponenten ξ, η, ζ ausdrücken:

$$x_x = \frac{\partial \xi}{\partial x}; \quad x_y = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \text{ usw.}$$

Da weiterhin der Ablauf der Schallwellen nur in einem Bereich des Kristalls verfolgt werden soll, dessen Abmessungen klein gegenüber der elektrischen Wellenlänge sind, kann das elektrische Feld als wirbelfrei angenommen und demzufolge gesetzt werden⁷⁾:

$$\mathfrak{E} = -\text{grad } \Phi. \quad (7)$$

Werden die in den Gln. (6) angegebenen Werte der Komponenten von \mathfrak{X} und \mathfrak{D} unter Berücksichtigung von (7) in das Gleichungs-System (3) eingesetzt, so erhält man ein System von vier Differentialgleichungen für die vier unbekannten Funktionen ξ, η, ζ, Φ :

$$\begin{aligned} c_{11} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + c_{12} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial x} + c_{13} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial x} + c_{41} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} + c_{51} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + c_{61} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial y} + c_{31} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial z} \\ + c_{52} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial z} + c_{62} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} + c_{14} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial x} \right) + c_{15} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial x} \right) \\ + c_{16} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial x} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial y} \right) + c_{45} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial y} \right) \\ + c_{46} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right) + c_{54} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} \right) + c_{55} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) \\ + c_{56} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial z} \right) + e_{11} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + e_{12} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x} + e_{13} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial x} + e_{16} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \\ + e_{26} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + e_{36} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial y} + e_{25} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} + e_{26} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial z} + e_{35} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \varrho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}, \end{aligned} \quad (8a)$$

⁷⁾ Andernfalls ist rot $\mathfrak{E} \neq 0$. Diese allgemeinste Darstellung des Problems wurde von Kyame⁸⁾ gegeben. Er erhält wegen der elektromagnetischen Doppelbrechung je fünf akustische und elektromagnetische Wellenvorgänge. Von diesen haben die drei „langsamen“ elektromagnetischen und die zwei „schnellen“ elastischen Wellen nur formale Bedeutung.

⁸⁾ J. J. Kyame, J. Acoust. Soc. Amer. 21, 3, 159 (1949).

$$\begin{aligned}
 & c_{41} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + c_{42} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial x} + c_{43} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial x} + c_{21} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} + c_{22} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + c_{23} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial y} + c_{41} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial z} \\
 & + c_{43} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial z} + c_{43} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} + c_{34} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial x} \right) + c_{45} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial x} \right) \\
 & + c_{56} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial x} \right) + c_{34} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial y} \right) + c_{25} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial y} \right) \\
 & + c_{26} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} \right) + c_{45} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) \\
 & + c_{46} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial z} \right) + e_{16} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + e_{26} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x} + e_{26} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial x} + e_{14} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \\
 & + e_{21} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + e_{23} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial y} + e_{14} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} + e_{24} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial z} + e_{34} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \rho \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2},
 \end{aligned} \quad (8b)$$

$$\begin{aligned}
 & c_{51} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + c_{52} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial x} + c_{53} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial x} + c_{41} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} + c_{42} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + c_{43} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial y} + c_{21} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial z} \\
 & + c_{23} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial z} + c_{23} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} + c_{34} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial x} \right) + c_{35} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial x} \right) \\
 & + c_{56} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial x} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial y} \right) + c_{45} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial y} \right) \\
 & + c_{46} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right) + c_{34} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} \right) + c_{35} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) \\
 & + c_{36} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial z} \right) + e_{15} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + e_{25} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x} + e_{35} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial x} + e_{14} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \\
 & + e_{24} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + e_{31} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial y} + e_{13} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} + e_{23} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial z} + e_{33} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \rho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2},
 \end{aligned} \quad (8c)$$

$$\begin{aligned}
 & e_{11} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + e_{12} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial x} + e_{13} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial x} + e_{21} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} + e_{22} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + e_{23} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial y} + e_{31} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial z} \\
 & + e_{32} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial z} + e_{33} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} + e_{11} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial x} \right) + e_{15} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial x} \right) \\
 & + e_{16} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial x} \right) + e_{21} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial y} \right) + e_{25} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial y} \right) \\
 & + e_{26} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right) + e_{34} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} \right) + e_{35} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) \\
 & + e_{36} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y \partial z} \right) - \varepsilon_{11} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - \varepsilon_{12} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x} - \varepsilon_{13} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial x} - \varepsilon_{21} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \\
 & - \varepsilon_{22} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \varepsilon_{23} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial y} - \varepsilon_{31} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} - \varepsilon_{32} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial z} - \varepsilon_{33} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0.
 \end{aligned} \quad (8d)$$

Da die Bedingungen für die Existenz ebener Schallwellen gefunden werden sollen, ist für die vier unbekannten Funktionen der Ansatz zu machen:

$$\begin{aligned}
 \xi &= A \cdot \exp \{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} \\
 \eta &= B \cdot \exp \{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} \\
 \zeta &= C \cdot \exp \{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} \\
 \Phi &= \varphi \cdot \exp \{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}.
 \end{aligned} \quad (9)$$

b) Dabei ist \mathbf{k} der Ausbreitungsvektor, dessen Richtung durch die Wellennormale, dessen Betrag durch die Wellenzahl k gegeben ist; \mathbf{r} bedeutet den Ortsvektor. Der Ansatz für Φ enthält nur das „induzierte“ elektrische Feld. Sollen die hier durchgeführten Überlegungen auf den Schallvorgang angewandt werden, wie er sich in einer im hochfrequenten Kondensatorfeld angeregten Kristallplatte abspielt, so ist außer dem induzierten Feld noch das „anregende“ Feld des Plattenkondensators zu berücksichtigen. Mit dem Ansatz (9) geht das Gleichungssystem (8) über in ein System von vier homogenen linearen Gleichungen für die Unbekannten A, B, C, φ . Das Verschwinden der Koeffizienten-Determinante, das die Bedingung für die Lösbarkeit des Gleichungs-Systems ist, liefert den gesuchten Zusammenhang zwischen Ausbreitungsrichtung und Wellenzahl. Wird eine bestimmte Ausbreitungsrichtung im Kristall durch die drei Richtungskosinus α, β, γ festgelegt, so haben die Komponenten des Ausbreitungsvektors \mathbf{k} die Werte

$$k_x = k \cdot \alpha; \quad k_y = k \cdot \beta; \quad k_z = k \cdot \gamma. \quad (10)$$

c) Nach Ausführung der Differentiationen im Gleichungs-System (8) unter Berücksichtigung des Ansatzes (9) erscheinen die Quadrate und Produkte dieser Komponenten in den Koeffizienten des homogenen Gleichungs-Systems für A, B, C, φ . Nach Einführung von (10) ergibt sich die Determinante für ein vorgegebenes ω als Funktion von k^2 und den Richtungs-Kosinus:

$$\Delta(k^2, \alpha, \beta, \gamma) = 0. \quad (11)$$

Weil in Gl. (8d) nach der Differentiation der Faktor k^2 weggekürzt werden kann, liefert das Verschwinden der vierzeiligen Determinante Δ nur eine Gleichung dritten Grades für k^2 bzw. v^2 . Für jeden der drei resultierenden v -Werte ergibt sich ein bestimmtes Verhältnis $A:B:C$, d. h. eine zugehörige Schwingungsrichtung.

d) Im folgenden soll der angegebene Formalismus auf den Schallwellenablauf in je einem Vertreter des trigonalen, monoklinen und tetragonalen Kristallsystems in einer für die Praxis wichtigen Ausbreitungsrichtung angewandt werden.

a) Quarz (trigonal)

Quarz gehört innerhalb des trigonalen Kristallsystems zur Kristallklasse D_3 . Die Matrizen c, e und ε sehen dann folgendermaßen aus ⁴⁾:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & c_{14} \\ & & & & & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} e_{11} - e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} - e_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Einsetzen in Gleichungssystem (6) liefert

$$X_x = c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z + 2 c_{14} y_z - e_{11} E_x$$

$$Y_y = c_{12} x_x + c_{11} y_y + c_{13} z_z - 2 c_{14} y_z + e_{11} E_x$$

$$Z_z = c_{13} x_x + c_{13} y_y + c_{33} z_z$$

$$Y_z = c_{14} x_x - c_{14} y_y + 2 c_{44} y_z - e_{14} E_x$$

$$Z_x = 2 c_{44} z_x + 2 c_{14} x_y + e_{14} E_y$$

$$X_y = 2 c_{14} z_x + (c_{11} - c_{13}) x_y + e_{11} E_y$$

$$D_x = e_{11} x_x - e_{11} y_y + 2 e_{14} y_z + \varepsilon_{11} E_x$$

$$D_y = -2 e_{14} z_x - 2 e_{11} x_y + \varepsilon_{11} E_y$$

$$D_z = \varepsilon_{33} E_z.$$

Betrachtet man die Schallausbreitung in der x -Richtung, so wird

$$k = k_x, \quad k_y = k_z = 0.$$

Die Koeffizientendeterminante (11) erscheint dann in der Form

$$A = \begin{vmatrix} e_{11} & 0 & 0 & -e_{11} \\ c_{11} - \varrho v^2 & 0 & 0 & e_{11} \\ 0 & \frac{c_{11} - c_{13}}{2} - \varrho v^2 & c_{14} & 0 \\ 0 & c_{14} & c_{44} - \varrho v^2 & 0 \end{vmatrix} = 0.$$

Man sieht, daß A in zwei Determinanten A_1 und A_2 aufspaltet. Die aus den ersten beiden Zeilen bestehende liefert

$$v_1^2 = \frac{1}{\varrho} \left(c_{11} + \frac{e_{11}^2}{\varepsilon_{11}} \right).$$

v_1 gehört zu einer reinen Verdichtungswelle, da nur $A \neq 0$ ist. Aus A_2 erhält man

$$v_{2,3}^2 = \frac{1}{4\varrho} \{ c_{11} + 2 c_{44} - c_{13} \} \pm \{ [c_{11} + 2 c_{44} - c_{13}]^2 - 8 (c_{44} c_{11} - c_{44} c_{13} - 2 c_{14}^2) \}^{1/2}.$$

Nach Mason⁴⁾ ist bei Zimmertemperatur

$$c_{11} = 8,605 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2;$$

$$c_{12} = 0,485 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2; \quad e_{11} = 0,173 \text{ A s/m}^2;$$

$$c_{14} = 1,825 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2; \quad \varepsilon_{11} = 4,58 \cdot \varepsilon_0 = 4,06 \cdot 10^{-11} \text{ A s/V m};$$

$$c_{44} = 5,865 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2; \quad \varrho = 2,65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

Damit wird

$$v_1 = 5720 \text{ m/s}$$

$$v_2 = 5130 \text{ m/s}$$

$$v_3 = 3325 \text{ m/s}.$$

Das Zusatzglied $\frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11}}$ in der Formel für v_1^2 macht weniger als 1% aus. v_1 und v_2 gehören, da $A = 0$ ist, zu reinen Transversalschwingungen. Bei dem zu v_2 gehörenden Schwingungsvorgang ist

$$B = 0,62 C,$$

bei dem anderen ist

$$B = -1,61 C.$$

Die Schwingungsrichtungen der beiden Transversalwellen in der yz -Ebene sind in Abb. 1 dargestellt.

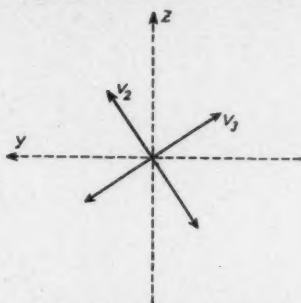


Abb. 1. Lage der Schwingungsrichtungen der beiden in der x -Richtung fortschreitenden Transversalwellen (Quarz)

b) Lithiumsulfat (monoklin)

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (LSH) gehört zur Klasse C_2 . Die Matrizen c , e und ϵ seien wieder an den Anfang gestellt:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ & & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & c_{46} \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & 0 & e_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{34} & 0 & e_{36} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & \epsilon_{13} \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ \epsilon_{13} & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Die Gl. (6) lauten

$$X_x = c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z + 2 c_{15} z_x - e_{21} E_y$$

$$Y_y = c_{12} x_x + c_{22} y_y + c_{23} z_z + 2 c_{25} z_x - e_{22} E_y$$

$$Z_z = c_{13} x_x + c_{23} y_y + c_{33} z_z + 2 c_{35} z_x - e_{23} E_y$$

$$Y_z = 2 c_{44} y_y + 2 c_{46} x_x - e_{14} E_x - e_{34} E_z$$

$$Z_x = c_{15} x_x + c_{25} y_y + c_{35} z_z + 2 c_{55} z_x - e_{25} E_y$$

$$X_y = 2 c_{46} y_y + 2 c_{66} x_x - e_{16} E_x - e_{36} E_z$$

$$D_x = 2 e_{14} y_z + 2 e_{16} x_z + \epsilon_{11} E_x + \epsilon_{13} E_z$$

$$D_y = e_{21} x_x + e_{22} y_y + e_{23} z_z + 2 e_{25} z_x + \epsilon_{22} E_y$$

$$D_z = 2 e_{34} y_z + 2 e_{36} x_z + \epsilon_{13} E_x + \epsilon_{33} E_z$$

Da LSH allgemein als Dickenschwinger im y -Schnitt benutzt wird, soll die mit der y -Achse zusammenfallende Ausbreitungsrichtung gewählt werden. Es soll also

$$k = k_y, \quad k_x = k_z = 0$$

sein. Die Koeffizientendeterminante erscheint daher in der Form

$$\Delta = \begin{vmatrix} 0 & e_{22} & 0 & -\varepsilon_{22} \\ c_{33} - \rho v^2 & 0 & c_{43} & 0 \\ 0 & c_{22} - \rho v^2 & 0 & e_{22} \\ c_{43} & 0 & c_{44} - \rho v^2 & 0 \end{vmatrix}.$$

Sie zerfällt wieder in zwei Determinanten Δ_1 und Δ_2 . In Δ_1 sind nur die Amplituden B und φ von Null verschieden. Die daraus resultierende Schallgeschwindigkeit

$$v_1^2 = \frac{1}{\rho} \left(c_{22} + \frac{e_{22}^2}{\varepsilon_{22}} \right)$$

gehört also zu einer reinen Verdichtungswelle. Nur bei ihr ist auch, ähnlich wie bei Quarz, die elektromechanische Kopplung wirksam. Aus Δ_2 erhält man

$$v_{2,3}^2 = \frac{1}{2\rho} \{ c_{44} + c_{33} \pm [(c_{44} + c_{33})^2 - 4(c_{44}c_{33} - c_{43}^2)]^{1/2} \}.$$

Hier ist $A \neq 0$ und $C \neq 0$. v_2 und v_3 sind also die Ausbreitungsgeschwindigkeiten reiner Transversalwellen. Mit den numerischen Werten⁹⁾

$$c_{22} = 5,43 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2;$$

$$c_{44} = 1,407 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2; \quad e_{22} = 0,837 \text{ A s/m}^2;$$

$$c_{33} = 2,77 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2; \quad \varepsilon_{22} = 10,3 \varepsilon_0 = 9,13 \cdot 10^{-11} \text{ A s/V m};$$

$$c_{43} = -0,0545 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2; \quad \rho = 2,06 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3;$$

erhält man

$$v_1 = 5490 \text{ m/s}$$

$$v_2 = 3665 \text{ m/s}$$

$$v_3 = 2615 \text{ m/s}.$$

In der Formel für v_1^2 beträgt der Summand $\frac{e_{22}^2}{\varepsilon_{22}}$ etwa 15% von c_{22} . Der Einfluß der elektromechanischen Kopplung ist also in diesem Fall durchaus nicht zu vernachlässigen. Der in der Formel für v_2 bzw. v_3 auftretende Modul c_{43} ist außerordentlich klein. Infolgedessen wird angenähert

$$v_2^2 = \frac{c_{33}}{\rho} \quad \text{mit } C = 0$$

und

$$v_3^2 = \frac{c_{44}}{\rho} \quad \text{mit } A = 0.$$

c) Ammoniumphosphat (tetragonal)

Beim Ammoniumphosphat $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) haben die Matrizen der Elastizitätsmoduln, piezoelektrischen Konstanten und Dielektrizitätskonstanten fol-

⁹⁾ R. Bechmann, Proc. phys. Soc. (B) **65**, 375 (1952).

gende Gestalt:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{33} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Da ADP für Ultraschallzwecke allgemein als Dickenschwinger im L -Schnitt benutzt wird, soll diejenige Ausbreitungsrichtung betrachtet werden, die mit der Normalen eines L -Schnittes zusammenfällt. Dann ist

$$k_x^2 = k_y^2 = k_z^2 = \frac{1}{3} k^2.$$

Mit den piezoelektrischen Grundgleichungen

$$X_x = c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z$$

$$Y_y = c_{12} x_x + c_{11} y_y + c_{13} z_z$$

$$Z_z = c_{13} x_x + c_{13} y_y + c_{33} z_z$$

$$Y_z = 2 c_{44} y_z - e_{14} E_x$$

$$Z_x = 2 c_{44} z_x - e_{14} E_y$$

$$X_y = 2 c_{46} x_y - e_{33} E_z$$

$$D_x = \varepsilon_{11} E_x + 2 e_{14} y_z$$

$$D_y = \varepsilon_{11} E_y + 2 e_{14} z_x$$

$$D_z = \varepsilon_{33} E_z + 2 e_{33} x_y$$

erscheint (11) in der Form

$$\Delta = \begin{vmatrix} c_{11} + c_{44} + c_{66} - 3 \varrho v^2 & c_{12} + c_{46} & c_{13} + c_{44} & e_{14} + e_{33} \\ c_{12} + c_{46} & c_{11} + c_{44} + c_{66} - 3 \varrho v^2 & c_{13} + c_{44} & e_{14} + e_{33} \\ c_{13} + c_{44} & c_{13} + c_{44} & c_{33} + 2 c_{44} - 3 \varrho v^2 & 2 e_{14} \\ e_{14} + e_{33} & e_{14} + e_{33} & 2 e_{14} & -2 \varepsilon_{11} - \varepsilon_{33} \end{vmatrix} = 0.$$

In der nachfolgenden Übersicht sind die elastischen Konstanten des ADP nach Messungen von Zwicker¹⁰⁾ angegeben. Die Werte der piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten stammen von Mason⁴⁾:

$$c_{11} = 6,17 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2$$

$$c_{12} = 0,72 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2$$

$$c_{13} = 1,94 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2$$

$$c_{33} = 3,28 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2$$

$$c_{44} = 0,85 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2$$

$$c_{46} = 0,62 \cdot 10^{10} \text{ Newton/m}^2$$

$$e_{13} = 0,0145 \text{ A s/m}^2$$

$$e_{33} = 0,301 \text{ A s/m}^2$$

$$\varepsilon_{11} = 14 \cdot \varepsilon_0 = 12,4 \cdot 10^{-11} \text{ A s/V m}$$

$$\varepsilon_{33} = 58 \cdot \varepsilon_0 = 51,3 \cdot 10^{-11} \text{ A s/V m}$$

$$\varrho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

¹⁰⁾ B. Zwicker, *Helv. phys. Acta* **19**, 524 (1946).

Damit ergibt sich

$$v_1 = 2165 \text{ m/s}$$

$$v_2 = 4600 \text{ m/s}$$

$$v_3 = 3400 \text{ m/s.}$$

Die zugehörigen Schwingungsrichtungen ergeben sich aus dem jeweiligen Verhältnis $A:B:C$. Es wird für die Welle mit der Schallgeschwindigkeit

$$v_1:A = B, \quad C = -2,29 A,$$

$$v_2:A = B, \quad C = 0,87 A,$$

$$v_3:A = -B, \quad C = 0.$$

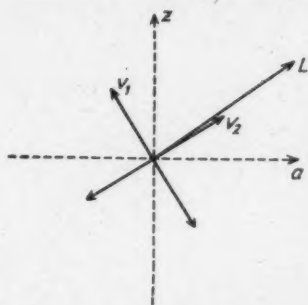


Abb. 2. Lage der Schwingungsrichtungen der beiden in der L -Richtung fortschreitenden gemischten Wellen (Ammoniumphosphat)

In der Abb. 2 sind die Schwingungsrichtungen der Wellen mit v_1 und v_2 dargestellt. Sie liegen beide in der durch die z -Richtung und die L -Richtung festgelegten Ebene. Die x -Richtung bezeichnet die Winkelhalbierende zwischen der x - und der y -Achse. Die Schwingungsrichtung der Welle mit v_3 steht senkrecht auf der Zeichenebene; diese Welle ist also eine reine Transversalwelle. Die beiden anderen Wellen sind gemischte Wellen. Der Verdichtungsanteil ist bei der Welle mit der höchsten Schallgeschwindigkeit v_2 am größten.

Jena, Schwingungs-Laboratorium des Zeißwerkes.

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1952.)

Zur Theorie irreversibler Vorgänge. II

Von Helmut G. Reik

(Mit 1 Abbildung)

Inhaltsübersicht

Das Zeitaxiom wird auf chemische Gasreaktionen angewendet. Dadurch erhält man die Zeitgesetze für ihren Ablauf und für $t \rightarrow \infty$ die Gleichgewichtsbedingung in Form des Massenwirkungsgesetzes.

Die erhaltenen Zeitgesetze stimmen mit den experimentell ermittelten überein.

Die theoretisch erhaltenen Zeitgesetze werden diskutiert und mit den aus anderen Theorien erhaltenen verglichen. Es zeigt sich dabei, daß die Formeln der kinetischen Theorie des chemischen Reagierens zu wenig allgemein sind, da sie lediglich die translatorische Bewegung der beteiligten Moleküle berücksichtigen, im Gegensatz zu unserer Theorie, deren Formeln aus dem Zeitaxiom unter vollständiger Berücksichtigung aller, auch der inneren Freiheitsgrade gewonnen sind. Daher ist unsere Theorie, im Gegensatz zur kinetischen, auch fähig, Ausdrücke für den sterischen Faktor in seiner Abhängigkeit von Molekülkonstanten und Temperatur anzugeben und neue Gesichtspunkte für ihn beizubringen.

Die Ergebnisse unserer Theorie werden auch mit den Ergebnissen der Autoren der „Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit“ verglichen und es wird gezeigt, daß die Behandlung mit Hilfe des Zeitaxioms ein besseres Verständnis der Vorgänge außerhalb des Gleichgewichtes vermittelt.

Der physikalische Inhalt des Zeitaxioms ist die Aussage, daß im Falle der chemischen Reaktionen die Netto-Reaktionsgeschwindigkeit abhängig ist von den Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge von der linken nach der rechten Gleichungsseite und umgekehrt.

Diese Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen für $t \rightarrow \infty$ das Gleichgewicht und haben für diese Zeit und nur für diese den Charakter von Gleichgewichtskonstanten.

§ IV. Die Anwendung des Zeitaxioms auf chemische Gasreaktionen

a) Für das Folgende schreiben wir zunächst Gl. (III, 1) etwas anders an, indem wir links und rechts differenzieren.

$$\frac{dc}{dt} = -\mu \left[e^{\frac{(\frac{\partial s}{\partial \lambda})^*}{R} - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_1} - e^{\frac{(\frac{\partial s}{\partial \lambda})^*}{R} - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_2} \right] \quad (\text{IV, 1})$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich um die Beschreibung der zeitlichen Veränderung einer unabhängigen Zustandsvariablen c , deren Änderung ohne Zweifel

proportional der der betreffenden Vorgangslaufzahl λ zu setzen ist¹⁾. Dementsprechend ist auch dc proportional $d\lambda$. Wir wollen der Variablen c außerdem die gleiche Dimension beilegen wie der dimensionslosen Vorgangslaufzahl.

Betrachten wir nun die linke und die rechte Seite der Gl. (IV, 1) so sehen wir, daß die linke Seite die Dimension einer reziproken Zeit hat. Da das Glied in der Klammer selbst eine reine Zahl ist, so folgt für die Dimension der Funktion μ zunächst, daß

$$[\mu] = \left[\frac{1}{t} \right] \quad (\text{IV}, 2)$$

sein muß.

Es hat sich nun gezeigt, daß man Übereinstimmung mit der Erfahrung, d. h. mit den empirisch beobachteten Zeitgesetzen für chemische Reaktionen bekommt, wenn man für die Funktion μ bei chemischen Reaktionen und bei einer Reihe anderer Phänomene

$$\mu = \frac{k T}{h} \quad (\text{IV}, 3)$$

setzt, wobei T die absolute Temperatur, k die Boltzmannsche, h die Plancksche Konstante ist. Wie man sieht, erfüllt diese Festsetzung unsere Forderung (IV, 2).

Es soll aber schon hier betont werden, daß diese Festsetzung (IV, 3) nur für spezielle Fälle gilt, wir werden in einer späteren Mitteilung den allgemeinen Ausdruck für μ angeben, wobei sich zeigen wird, daß (IV, 3) aus diesem unter der Spezialisierung auf chemische Reaktionen hervorgeht.

b) Wir wenden nun das Zeitaxiom in Form von (IV, 1) auf chemische Gasreaktionen an. Wir kennen nun die Bedeutung der Funktionen

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_1 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_2$$

(es sind einfach die molaren Entropien der linken und der rechten Gleichungsseite unter den betrachteten Konzentrationsverhältnissen und bei der Temperatur T) und wir kennen die Funktion μ , die Übergangsfunktion für die chemischen Reaktionen. Wir müssen uns nun aber noch Klarheit darüber verschaffen, was wir unter dem Zwischenzustand zu verstehen haben und wie die Funktion $\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)^*$ zu messen ist. Kennen wir auch sie, dann können wir die absolute Reaktionsgeschwindigkeit berechnen.

Wir nehmen folgende Überlegung vor:

Die betrachtete Reaktion habe die Gleichung



Wir greifen ein Molekül AB und ein Molekül CD heraus, die miteinander stoßen und dabei in ein Molekül AC und ein Molekül BD übergehen.

Sind die Moleküle noch relativ weit voneinander entfernt, dann haben die Austauschintegrale²⁾ (AB) und (CD) endliche Werte, die Austauschintegrale (AC) und (BD) sind verschwindend klein. Da durch die Austauschintegrale im wesentlichen die Terme der Moleküle festgelegt sind, so ergeben sich für AB und CD in jeder betrachteten Entfernung bestimmte Termwerte, die z. B. für Entfernungen größer als 10^{-6} cm praktisch denen der ungestörten Moleküle gleich sind.

¹⁾ Wegen der Definition der Vorgangslaufzahl λ vgl. die erste Mitteilung, Ann. Physik (6) 11, 270 (1953).

²⁾ Vgl. hierzu: H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Leipzig 1936. Es soll noch betont werden, daß wir uns für das Vorstehende mit diesen Vereinfachungen der Störungsrechnung erster Näherung begnügen, in Wirklichkeit wären noch Coulomb-Überlappings- und Mehrzentrenintegrale zu berücksichtigen.

Nähern sich nun die beiden Moleküle einander, so werden die Austauschintegrale (AB) und (CD) kleiner, die Austauschintegrale (AC) und (BD) werden größer. Die Termwerte der Moleküle verschieben sich also mit wachsender Annäherung. Man kann in diesem Status des Stoßvorganges aber immer noch von Molekülen AB und CD sprechen, aber noch nicht von Molekülen AC und BD .

Wenn die Moleküle nach erfolgreichem Stoß auseinanderfliegen, haben sie die Konfiguration AC und BD . In der Nähe des Stoßortes ist die Wechselwirkung zwischen A und B sowie zwischen C und D noch beträchtlich, nimmt aber mit wachsender Entfernung sehr rasch ab.

Am Orte des Zusammenstoßes selbst herrscht ein Zustand, für den

$$(AB) + (CD) = (AC) + (BD) \text{ ist.} \quad (\text{IV}, 4)$$

Hier ist also die Wechselwirkung zwischen A und B sowie C und D gleich der zwischen A und C sowie B und D . Der durch (IV, 4) charakterisierte Zustand gehört weder der linken noch der rechten Gleichungsseite zu, er liegt dazwischen.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich:

Der Zwischenzustand ist ein selbständiges Molekül mit einem instabilen Freiheitsgrad (vgl. unter c)) infolgedessen von sehr kurzer Lebensdauer und nicht isolierbar.

Er hat seine eigenen Termwerte, Anregungszustände, in die er nach der Molekülstatistik verteilt ist und daher sein eigenes Spektrum mit stark verbreiterten Energieniveaus. Aus der Vorstellung, daß der Zwischenzustand ein Molekül ist, ergibt sich, daß man die Funktion $\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_0^*$ wie bei anderen Molekülen definieren kann, und aus der Vorstellung, daß der Zwischenzustand sein eigenes Spektrum besitzt, folgt in Anwendung der Sätze der statistischen Mechanik, wie seine thermodynamischen Funktionen aus den Spektraldaten zu ermitteln sind.

Nachdem wir jetzt über die Funktionen μ sowie $\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_0^*$ Klarheit gewonnen haben, wenden wir das Zeitaxiom auf spezielle Typen von chemischen Gasreaktionen an.

Wir betrachten die Reaktion $A \rightarrow B$ (innermolekulare Umwandlung oder ähnliches), die isochor und isotherm bei T und v verlaufen möge.

Im System seien vorhanden:

$$n_A \text{ Mole } A, n_B \text{ Mole } B, n^* \text{ Mole}^*$$

des aktiven Zwischenzustandes.

Für die innere Energie u und die Entropie s ergibt sich:

$$\begin{aligned} u &= n_A u_A + n_B u_B + n^* u^* \\ s &= n_A s_A(T, c_A) + n_B s_B(T, c_A) + n^* s^*(T, c^*) \\ &= n_A s_A(T, 1) - n_A R \ln c_A + n_B s_B(T, 1) - n_B R \ln c_B + n^* s^*(T, 1) - n^* R \ln c^*. \end{aligned} \quad (\text{IV}, 5)$$

Man differenziert nach λ und erhält

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{1 \text{ System}} &= s_A(T, 1) - R \ln c_A; & \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{2 \text{ System}} &= s_B(T, 1) - R \ln c_B \\ \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{0 \text{ System}}^* &= s^*(T, 1)^*. \end{aligned} \quad (\text{IV}, 6)$$

* Der Index 0 bei $\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_0^*$ gibt an, daß sich dieser Differentialquotient auf die Einheit von c^* bezieht. $\ln c^* = 0$.

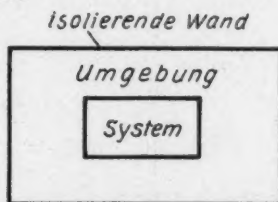


Abb. 1. Adiabatisch isoliertes Gesamtsystem

Das Zeitaxiom muß auf adiabatische Systeme angewandt werden. Das „System“ der Abb. 1 ist aber noch kein adiabatisches System. Erst System + Umgebung bilden ein solches. Man hat also noch die Entropieänderung der Umgebung zu berücksichtigen, die durch Wärmeaustausch zwischen dem System und ihr hervorgerufen wird. Man erhält

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{1 \text{ Umgebung}} = -\frac{u_A}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{2 \text{ Umgebung}} = -\frac{u_B}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{0 \text{ Umgebung}}^* = -\frac{u^*}{T}.$$

Für das Gesamtsystem ergibt sich also:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{1 \text{ gesamt}} &= -\frac{u_A}{T} + s_A(T, 1) - R \ln c_A; & \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{2 \text{ gesamt}} &= -\frac{u_B}{T} + s_B(T, 1) - R \ln c_B \\ \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{0 \text{ gesamt}}^* &= -\frac{u^*}{T} + s^*(T, 1). \end{aligned} \quad (\text{IV}, 7)$$

Wenn man dies in Gl. (IV, 1) einsetzt, erhält man:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{kT}{h} \left[e^{-\frac{u^* - u_A}{RT} + \frac{s^*(T, 1) - s_A(T, 1)}{R}} \cdot c_A - e^{-\frac{u^* - u_B}{RT} + \frac{s^*(T, 1) - s_B(T, 1)}{R}} \cdot c_B \right]. \quad (\text{IV}, 8)$$

Man hätte (IV, 7) auch in (III, 1) einsetzen und integrieren können. Gl. (IV, 8) gibt uns das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen des betrachteten Typs. Für $t \rightarrow \infty$ d. h. $\frac{dc_A}{dt} \rightarrow 0$ liefert uns Gl. (IV, 8) das thermodynamische Gleichgewicht.

Wir betrachten einen zweiten Typ chemischer Gasreaktionen



Wir beachten wieder Abb. 1.

Im System seien vorhanden:

$$n_{AB} \text{ Mole } AB, n_A \text{ Mole } A, n_B \text{ Mole } B, n^* \text{ Mole } ^*,$$

die gleiche Überlegung wie vorhin führt uns zu folgenden Ausdrücken:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{1 \text{ gesamt}} &= -\frac{u_{AB}}{T} + s_{AB}(T, 1) - R \ln c_{AB}; & \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{0 \text{ gesamt}}^* &= -\frac{u^*}{T} + s^*(T, 1) \\ \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{2 \text{ gesamt}} &= -\frac{u_A + u_B}{T} + s_A(T, 1) + s_B(T, 1) - R \ln c_A \cdot c_B. \end{aligned} \quad (\text{IV}, 9)$$

Setzt man diese in die Gl. (IV, 1) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{dc_{AB}}{dt} &= -\frac{kT}{h} \\ &\cdot \left[e^{-\frac{u^* - u_{AB}}{RT} + \frac{s^*(T, 1) - s_{AB}(T, 1)}{R}} \cdot c_{AB} - e^{-\frac{u^* - u_A - u_B}{RT} + \frac{s^*(T, 1) - s_A(T, 1) - s_B(T, 1)}{R}} \cdot c_A \cdot c_B \right] \end{aligned} \quad (\text{IV}, 10)$$

als Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktionen des betrachteten Typus. Für $t \rightarrow \infty$ d. h. für $\frac{dc_{AB}}{dt} \rightarrow 0$ erhält man aus der Gl. (IV, 10) den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz.

Wir betrachten den Typ der bimolekularen Austauschreaktionen



Dieselbe Überlegung wie in den vorhergehenden Fällen liefert uns

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{1 \text{ gesamt}} &= -\frac{u_A + u_B}{T} + s_A(T, 1) + s_B(T, 1) - R \ln c_A \cdot c_B; \\ \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{0 \text{ gesamt}}^* &= -\frac{u^*}{T} + s^*(T, 1) \\ \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_{2 \text{ gesamt}} &= -\frac{u_C + u_D}{T} + s_C(T, 1) + s_D(T, 1) - R \ln c_C \cdot c_D. \end{aligned} \quad (\text{IV}, 11)$$

Man erhält beim Einsetzen in das Zeitaxiom (IV, 1)

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k T}{h} \left[e^{-\frac{u^* - u_A - u_B}{RT} + \frac{s^*(T, 1) - s_A(T, 1) - s_B(T, 1)}{R}} \cdot c_A \cdot c_B - e^{-\frac{u^* - u_C - u_D}{RT} + \frac{s^*(T, 1) - s_C(T, 1) - s_D(T, 1)}{R}} \cdot c_C \cdot c_D \right]. \quad (\text{IV}, 12)$$

Dies ist das Zeitgesetz für den Ablauf einer Reaktion dieses Typs, aus dem wir für $t \rightarrow \infty$ wieder den Ausdruck für die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erhalten.

Wir haben bei der obigen Behandlung dreier bekannter Typen von Gasreaktionen durch Anwendung des Zeitaxioms die Geschwindigkeitsgesetze für diese Typen erhalten, wie sie experimentell schon lange bekannt sind.

Wir sehen aus Gln. (IV, 8, 10, 12), daß die Zeitgesetze aller Reaktionen, die zu einem bestimmten Typ gehören, qualitativ dieselben sind.

Die quantitativen Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitsgesetzen von Reaktionen gleichen Typs werden durch die verschiedenen chemischen Eigenschaften der jeweils vorliegenden Reaktanden, sowie der jeweils verschiedenen Zwischenzustände verursacht. Diese Eigenschaften finden ihren Ausdruck in den Größen $u(T)$ und $s(T, 1)$, deren Untersuchung wir uns jetzt zuwenden.

Wir schreiben die Gln. (IV, 8, 10, 12) um und erhalten:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k T}{h} \left[e^{\frac{f_A(T, 1) - f^*(T, 1)}{RT}} \cdot c_A - e^{\frac{f_B(T, 1) - f^*(T, 1)}{RT}} c_B \right] \quad (\text{IV}, 8a)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k T}{h} \left[e^{\frac{f_A(T, c_A) - f^*(T, 1)}{RT}} - e^{\frac{f_B(T, c_B) - f^*(T, 1)}{RT}} \right] \quad (\text{IV}, 8b)$$

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{k T}{h} \left[e^{\frac{f_{AB}(T, 1) - f^*(T, 1)}{RT}} \cdot c_{AB} - e^{\frac{f_A(T, 1) + f_B(T, 1) - f^*(T, 1)}{RT}} c_A c_B \right] \quad (\text{IV}, 10a)$$

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{k T}{h} \left[e^{\frac{f_{AB}(T, c_A) - f^*(T, 1)}{RT}} - e^{\frac{f_A(T, c_A) + f_B(T, c_B) - f^*(T, 1)}{RT}} \right] \quad (\text{IV}, 10b)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k T}{h} \left[e^{\frac{f_A(T, 1) + f_B(T, 1) - f^*(T, 1)}{RT}} c_A \cdot c_B - e^{\frac{f_C(T, 1) + f_D(T, 1) - f^*(T, 1)}{RT}} c_C \cdot c_D \right] \quad (\text{IV}, 12a)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k T}{h} \left[e^{\frac{f_A(T, c_A) + f_B(T, c_B) - f^*(T, 1)}{RT}} - e^{\frac{f_C(T, c_C) + f_D(T, c_D) - f^*(T, 1)}{RT}} \right]. \quad (\text{IV}, 12b)$$

Die Gln. b sind dabei die allgemeineren, sie können immer angewendet werden, während die Gln. a nur dann gelten, wenn die Verdünnungsentropie logarithmisch ist. Dies trifft nur für ideale Gase und ideale verdünnte Lösungen zu (vgl. die dritte Mitteilung.)

Die mathematische Form der aus dem Zeitaxiom gewonnenen Gln. (IV, 8, 10, 12) erlaubt folgende Betrachtungsweise:

Die Änderung einer Konzentration* mit der Zeit ist die Differenz zweier Änderungen:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{netto}} = \left(\frac{dc}{dt}\right)_{\rightarrow} - \left(\frac{dc}{dt}\right)_{\leftarrow} \quad (\text{IV}, 13)$$

Diese Betrachtungsweise ergänzen wir durch die übliche Hypothese: $\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\rightarrow}$ ist nur abhängig von den thermodynamischen Funktionen der linken Seite und des Zwischenzustandes, während $\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\leftarrow}$ nur von den thermodynamischen Funktionen der rechten Gleichungsseite und denen des aktiven Zwischenzustandes abhängig ist. Damit erhält man aus den Gleichungen b

$$\left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\rightarrow} = -\frac{kT}{h} \left[e^{\frac{f_{AB}(T, c_{AB}) - f^*(T, 1)}{RT}} \right] = -\frac{kT}{h} \frac{Z^*(T, 1)}{Z_{AB}(T, c_{AB})} \quad (\text{IV}, 14)$$

$$\left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\leftarrow} = -\frac{kT}{h} \left[e^{\frac{f_A(T, c_A) + f_B(T, c_B) - f^*(T, 1)}{RT}} \right] = -\frac{kT}{h} \frac{Z^*(T, 1)}{Z_A(T, c_A) \cdot Z_B(T, c_B)}, \quad (\text{IV}, 15)$$

wenn man noch die statistischen Beziehungen

$$f = -RT \ln Z \text{ und } Z = \sum g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (\text{IV}, 16)$$

berücksichtigt. Aus der statistischen Mechanik ist bekannt, daß bei geringer Kopplung der einzelnen Freiheitsgrade

$$Z = Z_{\text{translat.}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{osc}} \cdot Z_{\text{elektronisch}} \quad (\text{IV}, 17)$$

gilt.

Damit erhält man aus (IV, 15)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\leftarrow} = & -\frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{trans}}^*(T, 1) \cdot Z_{\text{rot}}^*(T) \cdot Z_{\text{osc}}^*(T)}{Z_{A\text{trans}}(T, c_A) \cdot Z_{A\text{rot}}(T) \cdot Z_{A\text{osc}}(T) \cdot Z_{B\text{trans}}(T, c_B) \cdot Z_{B\text{rot}}(T) \cdot Z_{B\text{osc}}(T)} \\ & \cdot e^{-\frac{(u^* - u_A - u_B)_{\text{elektr}}}{RT} + \frac{(s^*(T) - s_A(T) - s_B(T))_{\text{elektr}}}{R}} \end{aligned} \quad (\text{IV}, 18)$$

Eine analoge Gl. erhält man aus (IV, 14).

Da der Anregungszustand der Elektronen meist sehr erheblich über dem Grundzustand liegt, stellen die Größen u_{el} praktisch die Nullpunktsenergien der Elektronen dar. Aus der Quantenmechanik⁴⁾ folgt, daß im Bereiche der Born-Oppenheimer Näherung

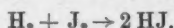
$$[s^*(T) - s_A(T) - s_B(T)]_{\text{el}} = 0. \quad \left(\frac{g^*}{g_A \cdot g_B}\right)_{\text{el}} = 1.$$

Damit erhalten wir endgültig:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\leftarrow} = & -\frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{trans}}^*(T, 1) \cdot Z_{\text{rot}}^*(T) \cdot Z_{\text{osc}}^*(T)}{Z_{A\text{trans}}(T, c_A) \cdot Z_{A\text{rot}}(T) \cdot Z_{A\text{osc}}(T) \cdot Z_{B\text{trans}}(T, c_B) \cdot Z_{B\text{rot}}(T) \cdot Z_{B\text{osc}}(T)} \\ & \cdot e^{-\frac{(u^* - u_A - u_B)_{\text{el}}}{RT}} \end{aligned}$$

⁴⁾ M. Born u. V. Fock, Z. Physik 51, 165 (1928); S. Golden, J. chem. Physics, 1949, 620.

Wir wenden unsere Gleichungen auf den Fall der Jodwasserstoffreaktion an:



Bei der Hinreaktion gehen ein Mol Wasserstoff und ein Mol Jod über den aktiven Zwischenzustand in zwei Mole Jodwasserstoff über. Der Zwischenzustand ist, wie quantenmechanische Rechnungen lehren, eben gebaut. Außer den elektronischen Freiheitsgraden, deren Zahl sich im Verlaufe der Reaktion nicht ändert, sind folgende Freiheitsgrade zu berücksichtigen. Jod- und Wasserstoffmolekül haben jeweils drei translatorische, zwei rotatorische und einen oscillatorischen Freiheitsgrad.

Der Zwischenzustand hat drei translatorische, auf Grund des nichtlinearen Baues drei rotatorische Freiheitsgrade. Dann bleiben für ihn noch 5 stabile oscillatorische Freiheitsgrade übrig. Ein weiterer nicht zu berücksichtigender Freiheitsgrad ist instabil. Für die Geschwindigkeit der Hinreaktion ergibt sich also:

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = - \frac{kT}{h} \frac{[2\pi(m_{\text{H}_2} + m_{\text{J}_2})kT]^{1/2} \cdot 8\pi^2 (8\pi^3 J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^* J_{\text{III}}^*)^{1/2} (kT)^{1/2} h^4}{(2\pi m_{\text{H}_2} kT)^{1/2} v_{\text{H}_2} (2\pi m_{\text{J}_2} kT)^{1/2} v_{\text{J}_2} \cdot 8\pi^2 J_{\text{H}_2} kT \cdot 8\pi^2 J_{\text{J}_2} kT} \cdot e^{-\frac{(u^* - u_{\text{H}_2} - u_{\text{J}_2})_{\text{elekt}} + \text{osc}}{RT}} \cdot \left[1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}}\right] \left[1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{J}_2}}{kT}}\right] \cdot \prod_1^5 \left[1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}\right]^{-1} \quad (\text{IV, 19})$$

Vgl. (IV, 19) auch mit den Ergebnissen von Wheeler, Topley und Eyring⁶⁾.

Wir formen Gl. (IV, 19) noch etwas um. Aus dem Ausdruck

$$8\pi^2 (8\pi^3 J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^* J_{\text{III}}^*)^{1/2} (kT)^{1/2}$$

spalten wir den Faktor $8\pi^2 \sqrt{J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^*} kT$ ab, schreiben also

$$8\pi^2 \sqrt{J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^*} kT / \sqrt{8\pi^3 J_{\text{II}}^* kT} = 8\pi^2 (8\pi^3 J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^* J_{\text{III}}^*)^{1/2} (kT)^{1/2}.$$

Nun gilt:

$$8\pi^2 \sqrt{J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^*} kT = 8\pi^2 m_{\text{red}} \cdot d^2 kT \quad (\text{Definition von } d, d = \text{Stoßabstand}).$$

Damit wird (IV, 19)

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = - \left[\frac{2\sqrt{2\pi kT}}{(m_{\text{red}})^{1/2}} d^2 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{J}_2} \right] e^{-\frac{(u^* - u_{\text{H}_2} - u_{\text{J}_2})_{\text{el}} + \text{osc}}{RT}} \cdot \frac{\sqrt{8\pi^3 J_{\text{III}}^* kT} \cdot h^3}{8\pi^2 J_{\text{H}_2} kT \cdot 8\pi^2 J_{\text{J}_2} kT} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}}\right) \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{J}_2}}{kT}}\right) \cdot \prod_1^5 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}\right)^{-1} \quad (\text{IV, 20})$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer stellt aber die maximale Stoßzahl pro sec und ccm dar. Der neben dem Arrheniusschen Exponentialglied noch verbleibende sterische Faktor P wird:

$$P(T) = \frac{\sqrt{8\pi^3 J_{\text{III}}^* kT} \cdot h^3}{8\pi^2 J_{\text{H}_2} kT \cdot 8\pi^2 J_{\text{J}_2} kT} \left[1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}}\right] \left[1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{J}_2}}{kT}}\right] \cdot \prod_1^5 \left[1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}\right]^{-1} \quad (\text{IV, 21})$$

Je nach den Werten der Molekülgrößen $J_{\text{III}}^*, J_{\text{H}_2}, J_{\text{J}_2}, \nu_{\text{H}_2}, \nu_{\text{J}_2}, \nu_i^*$ kann der sterische Faktor verschiedene Werte annehmen. Er ist temperaturabhängig.

Des weiteren werde die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$ betrachtet. Für die Hinreaktion gilt: Die Zahl der elektronischen Freiheitsgrade bleibt beim Übergang in den Zwischenzustand ungeändert. Ihr Einfluß geht in das Exponentialglied ein,

⁶⁾ Wheeler, Topley, Eyring, J. chem. Physics 4, 178 (1936).

in das übrigen auch die Nullpunktenergien der oscillatorischen Freiheitsgrade jeweils eingehen.

Das Methylradikal hat $4 \times 3 = 12$ Freiheitsgrade, davon sind drei translatorisch, drei rotatorisch (es ist räumlich gebaut) und sechs oscillatorisch. Das Wasserstoffatom hat außer seinen elektronischen drei translatorische Freiheitsgrade.

Der aktive Zwischenzustand hat 14 stabile Freiheitsgrade, davon sind drei translatorisch, drei rotatorisch und acht oscillatorisch. Der Einfluß der elektronischen Freiheitsgrade findet im Exponentialglied Berücksichtigung.

Für die Geschwindigkeit der Hinreaktion ergibt sich also:

$$\left(\frac{dc_{\text{CH}_3}}{dt}\right)_{\rightarrow} = \frac{kT}{h} \frac{[2\pi(m_{\text{H}} + m_{\text{CH}_3})kT]^{3/2} \cdot h^3 \cdot \sigma_{\text{CH}_3} \sqrt{8\pi^3 J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^* J_{\text{III}}^* (kT)^3}}{(2\pi m_{\text{H}} kT)^{3/2} \cdot v_{\text{H}} (2\pi m_{\text{CH}_3} kT)^{3/2} \cdot v_{\text{CH}_3} \cdot \sigma^* \sqrt{8\pi^3 J_{\text{ICH}_3} J_{\text{IICH}_3} J_{\text{IIICH}_3} (kT)^3}} \cdot e^{-\frac{(u^* - u_{\text{CH}_3} - u_{\text{H}})_{\text{el}} + \text{osc}}{RT}} \cdot \prod_{\text{I}}^6 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{I}}(\text{CH}_3)}{kT}}\right) \cdot \prod_{\text{I}}^8 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{I}}^*}{kT}}\right)^{-1} \quad (\text{IV}, 22)$$

Wir formen diese Gleichung noch etwas um, indem wir schreiben:

$$8\pi^3 (8\pi^3 J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^* J_{\text{III}}^*)^{1/2} (kT)^{3/2} = 8\pi^2 \sqrt{J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^*} kT \sqrt{8\pi^3 J_{\text{III}}^* kT}$$

$$8\pi^2 \sqrt{J_{\text{I}}^* J_{\text{II}}^*} kT = 8\pi^2 m_{\text{red}} d^2 kT.$$

Man erhält also statt (IV, 22)

$$\left(\frac{dc_{\text{CH}_3}}{dt}\right)_{\rightarrow} = - \left[\frac{2\sqrt{2\pi kT}}{(m_{\text{red}})^{1/2}} d^2 \cdot c_{\text{H}} \cdot c_{\text{CH}_3} \right] \cdot e^{-\frac{(u^* - u_{\text{CH}_3} - u_{\text{H}})_{\text{el}} + \text{osc}}{RT}} \cdot \frac{\sigma_{\text{CH}_3}}{\sigma^*} \frac{h^3 \sqrt{8\pi^3 J_{\text{III}}^* kT}}{8\pi^2 \sqrt{8\pi^3 J_{\text{ICH}_3} J_{\text{IICH}_3} J_{\text{IIICH}_3} (kT)^3}} \cdot \prod_{\text{I}}^6 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{I}}(\text{CH}_3)}{kT}}\right) \cdot \prod_{\text{I}}^8 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{I}}^*}{kT}}\right)^{-1} \quad (\text{IV}, 23)$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer stellt wieder die maximale Stoßzahl dar, während sich für den sterischen Faktor, ergibt

$$P(T) = \frac{\sigma_{\text{CH}_3}}{\sigma^*} \frac{h^3 \sqrt{8\pi^3 J_{\text{III}}^* kT}}{8\pi^2 \sqrt{8\pi^3 (J_{\text{I}} J_{\text{II}} J_{\text{III}})_{\text{CH}_3} (kT)^3}} \cdot \prod_{\text{I}}^6 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{I}}(\text{CH}_3)}{kT}}\right) \cdot \prod_{\text{I}}^8 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{I}}^*}{kT}}\right)^{-1} \quad (\text{IV}, 24)$$

Der sterische Faktor wird also durch σ_{CH_3} , σ^* , J_{III}^* , J_{I} , J_{II} , J_{III} , ν_{CH_3} , ν^* bestimmt. Er ist temperaturabhängig.

d) Vergleicht man die Formeln (IV, 21, 24), so erkennt man leicht die allgemeine Struktur des sterischen Faktors:

P ist ein Produkt, dessen einer (geometrischer) Faktor von den Symmetriezahlen der Ausgangsmoleküle und denen des Zwischenzustandes bestimmt wird, während der zweite (nicht geometrische) Faktor nur von Freiheitsgraden, die inneren Bewegungsformen (rotatorischen und oscillatorischen), der beteiligten Moleküle und des aktiven Komplexes zukommen, abhängig ist.

In unserem Beispiel ist $\sigma_{\text{CH}_3} = 3$, da die CH_3 -Pyramide bei Drehung von 360° um die z-Achse drei nicht unterscheidbare Lagen annimmt. Im Methan hat man 4 Wasserstoffatome. Da es symmetrisch ist, kann man die Drehung um 360° , die die drei ununterscheidbaren Lagen liefert, mit 4 verschiedenen H-Atomen als Spitzen der Pyramide durchführen, man erhält also:

$$\sigma_{\text{CH}_3} = 4 \cdot 3 = 12.$$

Da der aktive Zwischenzustand für Bildung und Zerfall des Methans derselbe ist, und da des weiteren in diesem jedes der 4 H-Atome die gleiche Dissoziationswahrscheinlichkeit besitzt, muß die Symmetrie des aktiven Zwischenzustandes gleich der des Methans sein.

$$\sigma^* = \sigma_{\text{CH}_4} = 12.$$

Dann ergibt sich für den geometrischen Faktor von P

$$P(T)_{\text{geometrisch}} = \frac{\sigma_{\text{CH}_4}}{\sigma^*} = \frac{1}{4}.$$

Der geometrische Anteil des sterischen Faktors hat eine anschauliche Bedeutung. Denken wir uns um das Radikal CH_3 eine Kugel geschlagen, so werden nur ein Viertel aller das Methyl treffenden Stöße erfolgreich sein. Drei Viertel aller Stöße fallen auf Bereiche, die bereits von H-Atomen besetzten Tetraederecken entsprechen.

Wie ist der nicht geometrische Anteil von P zu interpretieren? Offenbar sagt er aus, daß es auch Stöße gibt, die genügend heftig sind und die auf den richtigen räumlichen Bereich fallen, trotzdem aber nicht zur Reaktion führen. Das liegt offenbar daran, daß die Erfüllung der genannten Bedingungen noch nicht hinreichend ist für die Vereinigung der Reaktanden. Offensichtlich müssen auch die inneren Freiheitsgrade noch in der richtigen, Vereinigung erlaubenden Phase schwingen.

e) Vergleichen wir die Ausdrücke (IV, 19, 20, 22, 23): Die Gln. (20) und (23) haben folgenden allgemeinen Aufbau: Reaktionsgeschwindigkeit = Max. Stoß-

zahl $\cdot e^{-\frac{du}{RT}}$ \cdot sterischer Faktor. Dies ist in Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie der chemischen Gasreaktionen.

Bei der kinetischen Theorie diente der sterische Faktor einfach dazu, auftretende Unstimmigkeiten zwischen der Stoßtheorie und dem Experiment zu beseitigen, er wurde meist auch rein geometrisch interpretiert. Die kinetische Theorie konnte aus sich selbst heraus keinerlei Aussagen über den sterischen Faktor machen, und zwar aus folgenden Gründen:

Die kinetische Theorie erklärt die chemischen Reaktionen auf Grund der anschaulichen Stoßvorstellung, d. h. unter alleiniger Berücksichtigung der translatorischen Freiheitsgrade der beteiligten Moleküle.

Unsere Formeln, in denen alle Freiheitsgrade berücksichtigt sind, zeigen aber, daß je komplizierter die Reaktanden und die Zwischenzustände sind, desto mehr Glieder übrig bleiben, wenn man aus den Zustandssummen die maximale Stoßzahl abspaltet. Die übrig bleibenden bestimmen den sterischen Faktor. Man erkennt, daß die kinetische Theorie des chemischen Reagierens nur eine erste Näherung darstellt, die umso genauer zutrifft, je einfacher die Reaktanden sind, d. h. je weniger man vernachlässigt, wenn man auf die inneren Freiheitsgrade keine Rücksicht nimmt.

f) Wir wollen in folgenden von den Gln. (IV, 20, 23) keinen Gebrauch mehr machen, sondern lediglich die weniger anschaulichen, aber exakteren Gln. (IV, 17, 18, 19, 22) betrachten. Um aus ihnen absolute Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln, müssen uns die Temperatur, ferner die Massen, Trägheitsmomente, Schwingungszahlen, Symmetriezahlen für Reaktanden und Zwischenzustand bekannt sein. Wir wenden uns der Frage der experimentellen Ermittelbarkeit dieser Größen zu.

Die Temperatur ist leicht zu messen, dasselbe gilt für die Massen der Reaktanden und des Zwischenzustandes. Trägheitsmoment, Symmetriezahl und Schwingungszahl für Moleküle können aus Spektraldaten ermittelt werden.

Nun haben wir unter b) gesehen, daß auch der Zwischenzustand als Molekül zu behandeln ist, es müßte also möglich sein, die entsprechenden Größen auch für ihn aus seinem Spektrum zu ermitteln.

Wenn man die Absorptionsspektren der einzelnen Reaktanden und der Reaktionsprodukte aufnimmt und dann die Reaktanden zusammengibt, so wird man Banden finden, die man als gestörte Banden des Anfangszustandes auffassen kann und solche, die den gestörten Termen der rechten Gleichungsseite entsprechen. Zwischen diesen werden wir Banden vermuten, von denen erkennbar sein müßte, daß sie weder dem Anfangs- noch dem Endzustand zugehören. Dies wären die Banden des gesuchten Zwischenzustandes. Es soll nicht in Abrede gestellt werden, daß die experimentelle Ermittlung der Banden des Zwischenzustandes auf sehr große Schwierigkeiten stoßen, und, wenn die Banden sich überdecken, infolge der geringen Zahl der Zwischenzustände auch einmal unmöglich sein kann.

Indessen ist auch zu bedenken, daß die spektroskopischen Methoden sehr genau sind und daß es gelungen ist, eine Reihe nicht isolierbarer Radikale spektroskopisch nachzuweisen und auszumessen.

Es dürfte nun wohl nicht zu gewagt sein, manchen dieser Radikale ähnliche Eigenschaften wie der Zwischenzuständen zuzuschreiben, nämlich Stabilität in den meisten Freiheitsgraden (Bedingung für die Ausmeßbarkeit), Instabilität in einem Freiheitsgrad (Bedingung für die kurze Lebensdauer). Zur Vornahme solcher Messungen halten wir leicht racemisierbare Stoffe mit einem Asymmetriezentrum am geeignetsten.

g) Wir kehren zur Betrachtung der Gln. (IV, 14, 15) zurück, die wir etwas anders anschreiben.

$$\left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\rightarrow} = -\frac{k T Z^*(T, 1)}{h Z_{AB}(T, 1)} c_{AB} \quad (\text{IV, 14a})$$

$$\left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\leftarrow} = -\frac{k T}{h Z_A(T, 1) \cdot Z_B(T, 1)} c_A \cdot c_B. \quad (\text{IV, 15a})$$

In der Reaktionskinetik pflegt man zu schreiben

$$\left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\rightarrow} = -K_{\rightarrow} c_{AB} \quad \left(\frac{dc_{AB}}{dt}\right)_{\leftarrow} = -K_{\leftarrow} c_A \cdot c_B. \quad (\text{IV, 25})$$

Ein Vergleich zwischen 14a, 15a und 25 zeigt, daß:

$$K_{\rightarrow} = \frac{k T Z^*(T, 1)}{h Z_{AB}(T, 1)} \quad (\text{IV, 26}); \quad K_{\leftarrow} = \frac{k T}{h Z_A(T, 1) \cdot Z_B(T, 1)} Z^*(T, 1). \quad (\text{IV, 27})$$

Diese Gleichungen treffen aber nur so lange zu, als die Verdünnungsentropie logarithmisch ist, d. h. bei idealen Gasen und verdünnten Lösungen.

Eine Reihe von Autoren⁶⁾ gelangt nun zu diesen, bzw. diesen ähnlichen Gleichungen

$$K_{\rightarrow} = \kappa_{\rightarrow} \left(1 - \frac{1}{24} \left[\frac{h \nu_m}{k T}\right]^3\right) \left[\frac{Z^*(T, 1)}{Z_{AB}(T, 1)} \frac{k T}{h}\right] \quad (\text{IV, 28})$$

$$K_{\leftarrow} = \kappa_{\leftarrow} \left(1 - \frac{1}{24} \left[\frac{h \nu_m}{k T}\right]^3\right) \left[\frac{Z^*(T, 1)}{Z_A(T, 1) Z_B(T, 1)} \frac{k T}{h}\right] \quad (\text{IV, 29})$$

auf folgendem Wege:

Die Autoren behandeln nur die Hinreaktion und machen darüber folgende Aussagen: Sie betrachten die Ausgangsstoffe und den aktiven Zwischen-

⁶⁾ H. Eyring, J. chem. Physics **3**, 107 (1935); Eyring u. Wynne-Jones, J. chem. Physics **3**, 492 (1935); A. Stearn, H. Eyring, J. chem. Physics **5**, 113 (1937); Eyring u. Polanyi, Z. physik. Chem. (B) **12**, 279 (1931); Ogg u. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 604 (1935); Evans u. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **32**, 1333 (1936); M. Polanyi, J. chem. Soc. London **1937**, 629; W. H. Rodebush, J. chem. Physics **1**, 440 (1933); **4**, 744 (1936); Wheeler, Topley, Eyring, l. c.

zustand und nehmen an, daß zwischen diesen dauernd ein Gleichgewicht eingestellt sei. Aus der Kenntnis der Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Zustandssummen für diese und den aktiven Zwischenzustand berechnen sie die Konzentration an aktivem Zwischenzustand. Gebrauchen wir das Bild vom Potentialgebirge der Reaktion, so errechnen sie die Bildpunktkonzentration im Sattel. Kennen sie nun noch die Geschwindigkeit dieser Bildpunkte im Sattel, so ist ihnen die Geschwindigkeit der Reaktion in großen Zügen bekannt. Sie wird dargestellt durch den Ausdruck in der eckigen Klammer. Dazu treten noch die Faktoren κ und $1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right)^2$, die quantenmechanische Korrekturen an der bislang halbklassischen Rechnungsweise (klassische Bewegung der Molekülschwerpunkte) sind.

Betrachtet man nun die umgekehrte Reaktion (Rückreaktion), so können wir in derselben Weise vorgehen. Wir haben also auch hier Gleichgewicht zwischen Reaktionsprodukten und Zwischenzustand anzunehmen.

Betrachtet man die Hin- und die Rückreaktion gemeinsam, so hat man vorausgesetzt, daß Gleichgewicht zwischen den Ausgangsstoffen und dem Zwischenzustand, sowie den Reaktionsprodukten und dem Zwischenzustand bestehe; die notwendige Folge davon ist, daß diese Betrachtungsweise nur anzuwenden ist, wenn Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte selbst miteinander im Gleichgewicht stehen. Außerhalb des Gleichgewichtes ist diese Art der Argumentation, die zu Gln. (IV, 28, 29) führt, nicht anwendbar. Trotzdem sind die Gleichungen auch außerhalb des Gleichgewichtes vernünftig und Rodebush*) argumentiert richtig, wenn er sagt, diese Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen erst das Gleichgewicht, nicht aber bestimmt umgekehrt das Gleichgewicht die Reaktionsgeschwindigkeit.

Unsere Theorie liefert nun (abgesehen von den quantenmechanischen Korrekturen, von denen noch zu sprechen ist) die gleichen Ergebnisse wie die Theorie der zitierten Autoren, und zwar ohne die Gleichgewichtsvorstellungen, sie rechtfertigt also die Anwendung der Gln. (IV, 26, 27) außerhalb des Gleichgewichtes, sie liefert darüber hinaus noch in den Gln. (IV, 8, 10, 12) eine vollständige zeitliche Beschreibung der Vorgänge.

Wie können wir nun die Übereinstimmung der beiden Theorien verstehen?

In der ersten Mitteilung ist gezeigt worden, daß die thermodynamischen Funktionen auch außerhalb des Gleichgewichtes definiert werden können und einen Sinn haben.

Die in unserem Zeitaxiom auftretenden Ausdrücke

$$e \frac{\left[\left(\frac{\partial a}{\partial \lambda} \right)_0^* - \left(\frac{\partial a}{\partial \lambda} \right)_1 \right]}{k} \Big|_{\text{adiabatisch}} = e \frac{\left[\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda} \right)_1 - \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda} \right)_0^* \right]}{kT} \Big|_{\text{isotherm. Isochor}}$$

bzw.

$$= \frac{Z^*(T, 1)}{Z_1(T, c_1)}$$

und entsprechende für jeweils den Index 2 haben für $t \rightarrow \infty$ die Bedeutung von Gleichgewichtskonstanten zwischen Ausgangsstoffen, bzw. Reaktionsprodukten und jeweils dem Zwischenzustand. Das trifft aber für endliche Zeiten nicht mehr zu. Für endliche Zeiten stellen diese Ausdrücke Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Anfangsstoffen bzw. Endprodukten und jeweils dem Zwischenzustand dar. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten sind

das Primäre, die Netto-Geschwindigkeit eines Vorganges wird bestimmt durch die Differenz der Übergangswahrscheinlichkeiten für die konkurrierenden Brutto-Vorgänge.

Der Endzustand (Gleichgewicht) wird dann erreicht, wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten der konkurrierenden Vorgänge einander gleich geworden sind. Es verschwindet ihre Differenz, die Geschwindigkeit des Vorganges wird null. Die Konzentrationsverhältnisse, für die das Nullwerden erreicht wird, werden durch die Übergangswahrscheinlichkeiten festgelegt, sie bestimmen die Gleichgewichtskonstante. Dies ist in Übereinstimmung mit der Argumentation Rodebush's.

Wir haben im Vorangehenden gesehen, daß nur die Beschreibung mit Hilfe des Zeitaxioms, unter bewußter Abkehr von den reversibeln Gleichgewichtsgedankengängen der Thermodynamik, wie sie von den zitierten Autoren noch gebraucht wurden, eine befriedigende Beschreibung der Vorgänge zuläßt. Die Verwendung klassisch thermodynamischer Mittel führt immer nur zu Aussagen über den Endzustand, also solchen, die nur im Gleichgewicht zu gebrauchen sind.

h) Wir wollen uns noch mit den Faktoren⁷⁾

$$L_{\rightarrow} = \kappa_{\rightarrow} \left(1 - \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar \nu_m}{k T} \right)^2 \right) \quad \text{und} \quad \kappa_{\leftarrow} \left(1 - \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar \nu_m}{k T} \right)^2 \right) = L_{\leftarrow}$$

befassen und zeigen, daß sie immer gleich eins sein müssen. κ_{\rightarrow} ist der Transmissionskoeffizient für die Hinreaktion, κ_{\leftarrow} der für die Rückreaktion. Diese Koeffizienten tragen der Tatsache Rechnung, daß in der Quantenmechanik auch solche Teilchen an einem Wall reflektiert werden können, die ihn klassisch überschreiten müßten. ν_m ist die imaginäre Frequenz des instabilen Freiheitsgrades im Zwischenzustand. Im Potentialgebirge entspricht ihr der Sattel, den stabilen Frequenzen kommen Mulden zu.

Wir beachten zunächst, daß ν_m für Hin- und Rückreaktion dasselbe sein muß, denn ν_m ist ja eine Frequenz des Zwischenzustandes. Nehmen wir den Sattel zunächst als eben an ($\nu_m = 0$) so ist κ der Transmissionskoeffizient bei ebenem Sattel. Die Größe L_{\rightarrow} bzw. L_{\leftarrow} interpretieren wir nun im folgenden als Transmissions-Koeffizienten bei nicht ebenem Sattel. Somit ergibt sich für Hin- und Rückreaktion im Eyringschen Bild

$$\frac{dc}{dt_{\rightarrow}} = -\frac{k T}{\hbar} L_{\rightarrow} \frac{Z^*(T, 1)}{Z_1(T, c_1)}; \quad \frac{dc}{dt_{\leftarrow}} = -\frac{k T}{\hbar} L_{\leftarrow} \frac{Z^*(T, 1)}{Z_2(T, c_2)}.$$

Diese Gleichungen sind aber noch nicht vollständig. Sind nämlich auch Moleküle vorhanden, die zurückreagieren können, so gilt:

$$\frac{dc}{dt_{\rightarrow}} = -\frac{k T}{\hbar} \left[L_{\rightarrow} \frac{Z^*(T, 1)}{Z_1(T, c_1)} + (1 - L_{\rightarrow}) \frac{Z^*(T, 1)}{Z_2(T, c_2)} \right] \quad (\text{IV, 30})$$

$$\frac{dc}{dt_{\leftarrow}} = -\frac{k T}{\hbar} \left[L_{\leftarrow} \frac{Z^*(T, 1)}{Z_2(T, c_2)} + (1 - L_{\leftarrow}) \frac{Z^*(T, 1)}{Z_1(T, c_1)} \right]. \quad (\text{IV, 31})$$

Dabei ist L gleich dem Bruchteil der aktiven Zustände, die im Reaktionsweg im Sattelpunkt in der angefangenen Richtung weiterschreiten, während $1 - L$ gleich dem Bruchteil derer ist, die die Richtung wechseln. Betrachtet man die Reaktion von links nach rechts, so ist klar, daß für die Hinreaktion nicht nur die aktiven Zustände zählen, die ohne Umkehrung des Reaktionsweges von links

⁷⁾ H. Pelzer, E. Wigner, Z. physik. Chem. (B) 15, 445 (1932).

ausgehen, sondern auch die, die von der rechten Seite aus gebildet, im Zwischenzustand unter Umkehrung des Reaktionsweges reflektiert werden.

Zwischen den von links nach rechts und den von rechts nach rechts gelangten Molekülen kann nicht unterschieden werden. Für $t \rightarrow \infty$ gilt

$$Z_1(T, c_1) = Z_2(T, c_2); \quad \frac{dc}{dt} = \left(\frac{dc}{dt}\right)_\rightarrow - \left(\frac{dc}{dt}\right)_\leftarrow = 0$$

$$\frac{Z^*(T, 1)}{Z_2(T, c_2)} - \frac{Z^*(T, 1)}{Z_1(T, c_1)} + L_\rightarrow \left(\frac{Z^*(T, 1)}{Z_1(T, c_1)} + \frac{Z^*(T, 1)}{Z_1(T, c_1)} \right) - L_\leftarrow \left(\frac{Z^*(T, 1)}{Z_2(T, c_2)} + \frac{Z^*(T, 1)}{Z_2(T, c_2)} \right) = 0.$$

Das ist nur möglich, wenn $L_\rightarrow = L_\leftarrow$.

Für die Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion erhält man also im Gleichgewicht:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_\rightarrow = -\frac{k T Z^*(T, 1)}{h Z_1(T, c_1)}; \quad \left(\frac{dc}{dt}\right)_\leftarrow = -\frac{k T Z^*(T, 1)}{h Z_2(T, c_2)}.$$

Daraus kann aber noch nicht geschlossen werden, daß

$$L_\rightarrow = L_\leftarrow = 1.$$

Im weiteren Gang der Überlegung wollen wir die Hin- und Rückreaktion im Nichtgleichgewicht betrachten, unter der Annahme daß

$$L_\rightarrow = L_\leftarrow \neq 1.$$

Was würde das für Gl. (IV, 30) bedeuten?

Unter dieser Voraussetzung tritt im Ausdruck für die Hinreaktion nicht nur die Zustandssumme der linken Gleichungsseite, sondern auch die der rechten Gleichungsseite auf. Das würde heißen, daß die Brutto-Geschwindigkeit der Hinreaktion nicht nur von den Eigenschaften der linken, sondern auch denen der rechten Gleichungsseite abhängig wäre. Dies widerspricht aber der gemachten, auf experimenteller Erfahrung beruhenden Hypothese. Daraus folgt:

$$L_\rightarrow = L_\leftarrow = 1^*)$$

Damit erhält man vollständige Übereinstimmung zwischen (IV, 30, 31) und den aus dem Zeitaxiom folgenden Formeln.

Dieses einfache Ergebnis folgt aus ganz allgemeinen Betrachtungen, bei denen man sowohl Hin- wie Rückreaktion berücksichtigt. Eine einseitige Betrachtung der Reaktion (nur Hinreaktion) kann dieses Ergebnis natürlich nicht liefern.

Wir werden in einer weiteren kurzen Mitteilung auf chemische Reaktionen in kondensierten Phasen, vor allem Elektrolytreaktionen im Debye-Hückel-Gebiet eingehen und gehen dann über zu physikalischen Anwendungen, vor allem zur Ableitung und Diskussion der phänomenologischen Gleichungen in der Theorie von Onsager-Meixner-de Groot.

*) In der hier angegebenen Form ist der Schluß $L_\rightarrow = L_\leftarrow = 1$ nicht zwingend, sondern nur plausibel gemacht. Es kann leicht durch elementare, allerdings etwas langwierige Rechnung und Überlegung gezeigt werden, daß $L = 1$ sein muß.

Karlsruhe, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1952.)

Zur Theorie irreversibler Vorgänge. III

Von Helmut G. Reik

(Mit 1 Abbildung)

Inhaltsübersicht

Das Zeitaxiom wird auf chemische Reaktionen in Lösungen angewendet, die Brönstedtsche Gleichung erhalten und an Experimenten geprüft.

Es zeigt sich, daß das Zeitaxiom imstande ist, die Brönstedtsche Gleichung ohne Zusatzannahmen abzuleiten, während andere Theorien dieses empirisch wohlbestätigte Gesetz nur durch Hinzunahme von Hypothesen oder durch Verzicht auf Konsequenz ableiten können. Dies ist nicht verwunderlich. Das Zeitaxiom hat ja auf Grund der Behauptung, daß es die Zeitgesetze sämtlicher irreversibler Vorgänge einheitlich beschreiben soll, den Charakter eines thermodynamischen Hauptsatzes. Theorien, die von diesem Hauptsatz nichts wissen, können Gesetze, die in den Bereich dieses Hauptsatzes fallen, nicht aus sich selbst widerspruchsfrei ableiten.

Zum Schluß wird eine kurze Herleitung der Formeln über Druck- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit gegeben.

§ V. Die Anwendung des Zeitaxioms auf chemische Reaktionen in Lösungen

Wir betrachten die Reaktion



die in irgendeinem Lösungsmittel abläuft. A, B, C, D können dabei entweder neutrale Moleküle oder elektrolytische Ionen sein. Betrachten wir nun wieder unter Beachtung der Gl. (IV, 13)¹⁾, nur die Hinreaktion, so können wir zu deren Beschreibung die Gl. (IV, 15) benutzen.

Dabei beziehen sich $f_A(T, c_A)$ und $f_B(T, c_B)$ auf die Temperatur T und auf die Konzentrationen c_A und c_B , während bei $f^*(T, 1)$ das zweite Argument die (normierte) Konzentration 1 des Zwischenzustandes bedeutet.

Dabei gilt für $f_A(T, c_A)$ (und analog für $f_B(T, c_B)$)

$$\begin{aligned} f_A(T, c_A) &= f_A(T, c_A = 1) + R T \ln c_A = f_A(T, a_A = 1) + R T \ln \varphi_A + R T \ln c_A \\ &= f_A(T, a_A = 1) + R T \ln a_A. \end{aligned} \quad (\text{V}, 1)$$

Hierbei bedeutet a eine Aktivität, φ den Aktivitätskoeffizienten. Für die freie Energie des Zwischenzustandes erhält man:

$$f^*(T, c = 1) = f^*(T, a = 1) + R T \ln \varphi^*. \quad (\text{V}, 2)$$

¹⁾ H. G. Reik, Ann. Physik (6) 11, 407 (1953), im folgenden als M II bezeichnet.

Durch Einsetzen von (V, 1, 2) in (IV, 13) folgt für die Geschwindigkeit der Hinreaktion

$$\frac{dc_A}{dt_{\rightarrow}} = -\frac{kT}{h} e^{\frac{f_A(T, a_A=1) + f_B(T, a_B=1) - f^*(T, a^*=1)}{RT}} \cdot \frac{\varphi_A \cdot \varphi_B}{\varphi^*} c_A \cdot c_B \quad (V, 3)$$

Setzt man nun noch

$$\frac{dc_A}{dt_{\rightarrow}} = k(\Gamma) \cdot c_A \cdot c_B; \quad k(\Gamma) = k' \frac{\varphi_A \cdot \varphi_B}{\varphi^*}$$

so erhält man

$$\frac{dc_A}{dt_{\rightarrow}} = k' \frac{\varphi_A \cdot \varphi_B}{\varphi^*} c_A \cdot c_B.$$

Dies ist die Brönstedsche Gleichung für die Geschwindigkeit bimolekularer Vorgänge in Lösungen²⁾.

Beschränken wir uns auf das Gebiet der Lösungen, auf das die erste Näherung der Theorie von Debye und Hückel anwendbar ist, so erhalten wir einfache Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten. Dies ist eine selbstgewählte Beschränkung, die Gl. (V, 3) gilt allgemein bei beliebig konzentrierten Lösungen.

Die Debye-Hückelsche Theorie liefert uns für wässrige Lösungen bei 25° C³⁾

$$\log \varphi = -0,356 n_e^2 \sqrt{\Gamma}$$

$$\Gamma = \sum_i c_i n_e^2 i.$$

Daraus erhält man:

$$\log \frac{\varphi_A \cdot \varphi_B}{\varphi^*} = -0,356 \sqrt{\Gamma} (n_{eA}^2 + n_{eB}^2 - n_e^{*2}). \quad (V, 4)$$

Dabei gilt

$$n_e^2 = n_{eA} + n_{eB},$$

da die Ladung des Zwischenzustandes gleich der Summe der Ladungen von A und B sein muß.

Man erhält:

$$\lg \frac{\varphi_A \cdot \varphi_B}{\varphi^*} = 0,356 \sqrt{\Gamma} \cdot 2 n_{eA} \cdot n_{eB}. \quad (V, 5)$$

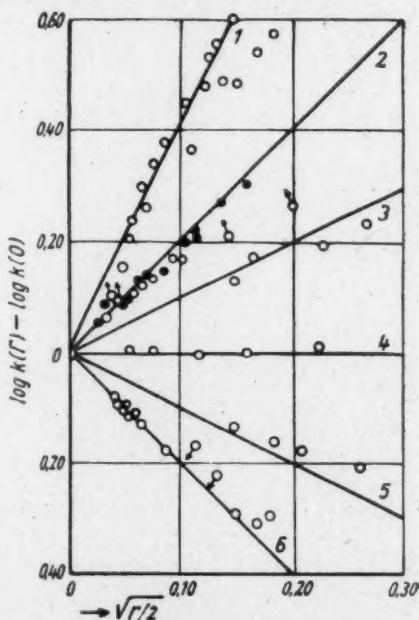


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der gesamten ionalen Konzentration Γ

²⁾ Brönsted, Z. physik. Chem. 102, 169 (1922).

³⁾ Wegen der Bezeichnungsweise vgl. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik, Leipzig. n_{ei} = elektr. Ladung des i -ten Ions. c_i = Konzentration des i -ten Ions.

Die n_e -Werte sind bei positiven Ionen positiv, bei negativen negativ zu rechnen. Für die Konstanten $k(I')$ ergibt sich nun:

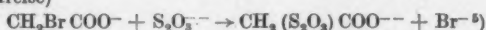
$$\log k(I') - \log k(0) = 0,712 n_{eA} \cdot n_{eB} \sqrt{I'}. \quad (V, 6)$$

Man stellt die Gl. (V, 6) graphisch dar für verschiedene Typen von Reaktionen und vergleicht die theoretisch ermittelten k -Werte mit experimentell gefundenen für solche Reaktionen, deren langsamster, geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt bimolekular ist.

1. $2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}]^{++} + \text{Hg}^{++} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}]^{+++} + \text{Hg Br}_2^4)$
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß in einer Anlagerung von Hg^{++} an den Kobaltkomplex bestehen.

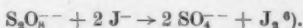
$$n_{eA} = 2, n_{eB} = 2.$$

2. 2a (Kreise)



$$n_{eA} = -1, n_{eB} = -2.$$

2b (Punkte)



Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang muß in einer Anlagerung von J^- an $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ bestehen.

$$n_{eA} = -1, n_{eB} = -2.$$

3. $[\text{NO}_2 = \text{N} - \text{COOC}_2\text{H}_5]^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{--} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^7)$

$$n_{eA} = -1, n_{eB} = -1.$$

4. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Invertzucker}^8)$

$$n_{eA} = 0, n_{eB} = -1.$$

5. $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Br}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2^9)$

$$n_{eA} = 1, n_{eB} = -1.$$

6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Br}^-^{10)}$

$$n_{eA} = 2, n_{eB} = -1.$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten für k gut. Die einzelnen Typen von Reaktionen können gut unterschieden werden.

§ VI. Einige allgemeine Bemerkungen über die physikalische Bedeutung des Zeitaxioms

Wir haben im Vorangehenden die Brönstedtsche Gleichung (V, 3) und die daraus durch Spezialisierung weiter gewinnbaren ohne irgendeine Zusatzannahme einfach aus dem Zeitaxiom abgeleitet. Diese Gleichungen erscheinen schon früher in den Publikationen verschiedener Autoren. Brönsted²⁾ der sie als erster benutzte und mit der experimentellen Erfahrung verglich, erhielt seine Gleichung durch die Einführung einer Hypothese. Bjerrum¹¹⁾, der die Brönstedtsche Ableitung (nicht die Gleichung) kritisierte, leitete die Gleichung kurz darauf auf einem anderen Wege ab. Die Bjerrumsche Ableitung ist auch nicht in sich konsequent. Darauf wies Christiansen¹²⁾ hin, der die dritte Ableitung der Brön-

⁴⁾ Brönsted u. Livingston, J. Amer. chem. Soc. **49**, 435 (1927).

⁵⁾ La Mer, J. Amer. chem. Soc. **51**, 334 (1929).

⁶⁾ King u. Jacobs, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1704 (1931).

⁷⁾ Brönsted u. Delbanco, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 248 (1925).

⁸⁾ Arrhenius, Z. physik. Chem. **1**, 111 (1887).

⁹⁾ Livingston, J. Amer. chem. Soc. **48**, 53 (1926).

¹⁰⁾ Brönsted u. Livingston, J. Amer. chem. Soc. **49**, 435 (1927). Zusammenfassung: La Mer, Chem. Rev. **10**, 179 (1932).

¹¹⁾ Bjerrum, Z. physik. Chem. **108**, 82 (1924).

¹²⁾ Christiansen, Z. physik. Chem. **113**, 35 (1924).

stedtschen Gleichung gab, gegen die aber auch prinzipielle Bedenken wegen der Verwendung der Vorstellung vom Stoßmechanismus in der Lösung erhoben werden müssen.

An der Richtigkeit der Brönstedtschen Gleichung selbst kann aber nicht gezweifelt werden, da sie durch ein großes Tatsachenmaterial gestützt wird. Man hat das in ihr zum Ausdruck kommende Geschwindigkeitsgesetz als ein wirklich erfülltes Naturgesetz zu betrachten.

Die Analogie des hier referierten Sachverhaltes mit dem in M II bei den Gasreaktionen besprochenen ist auffällig. Hier wie dort zeigt sich, daß andere Theorien die Geschwindigkeitsgesetze entweder nur unvollkommen geben (so die kinetische wegen der alleinigen Berücksichtigung der Freiheitsgrade der Schwerpunktsbewegung), oder daß, wenn sie vollkommene Ergebnisse liefern (wie die Eyringsche bei den Gasen, hier die Brönstedtsche, Bjerrumsche und Christiansensche) gegen die Herleitung dieser Ergebnisse Bedenken erhoben werden müssen.

Wir haben in beiden Fällen bei Gasen und Lösungen gezeigt, daß das Zeitaxiom in der Lage ist, die vollkommenen Gesetze ohne Zusatzannahmen zu liefern.

Was läßt dieser Sachverhalt an Schlüssen über die physikalische Bedeutung des Zeitaxioms zu?

Der Einführung des Zeitaxioms in M I¹³), d. h. der Beschreibung aller irreversiblen Vorgänge in ihrem zeitlichen Ablauf durch eine einzige Gleichung, unter Verwendung einer Funktion S , liegt die Behauptung zugrunde, daß allen Zeitgesetzen irreversibler Vorgänge ein einheitliches Prinzip gemeinsam ist. Dieses Prinzip drücken wir mathematisch mit Hilfe des Zeitaxioms aus.

Ein Prinzip aber, das alle Zeitgesetze irreversibler Vorgänge einheitlich zu gewinnen erlaubt, hat den Charakter, die Stellung und Bedeutung eines neuen thermodynamischen Hauptsatzes.

Es ist verständlich, daß das Zeitaxiom in der Lage ist, uns die vollständigen, empirisch bestätigten Zeitgesetze für irreversible Vorgänge zu liefern.

Es ist ebenso verständlich, daß Theorien, die nur die bisher bekannten Gesetze der Thermodynamik und Mechanik benutzen, die Zeitgesetze irreversibler Vorgänge nur mit Zusatzhypothesen oder ohne diese, durch Verzicht auf Konsequenz bei der Ableitung geben können. Die bisher bekannten thermodynamischen Gesetze beinhalten nämlich die Zeit nicht und die Gesetze der Mechanik, vermittels deren die Zeit in die Gleichungen eingeführt wird, haben reversibeln Charakter.

Nun zeigt die weitere Behandlung in M I, daß das Zeitaxiom den Charakter eines neuen Hauptsatzes nur für endliche Werte der Zeitkoordinate hat. Für $t > \infty$ erhält man aus dem Zeitaxiom einfach die bekannten Formeln des zweiten Hauptsatzes.

Das Zeitaxiom stellt also eine Erweiterung des zweiten Hauptsatzes dar.

Betrachten wir nun mittels des Zeitaxioms ein Geschwindigkeitsphänomen im Gleichgewicht, z. B. eine Austausch- oder Bruttogeschwindigkeit, so benutzen wir nun ($t \rightarrow \infty$) auch nur die bereits bekannten Gesetze der Thermodynamik und Mechanik (letztere gehen beim Zeitaxiom in die Funktion $\mu = \frac{kT}{h}$ ein).

Wir erheben darauf Anspruch, daß das Zeitaxiom uns auch für diesen Fall die vollständigen Zeitgesetze in konsequenter Weise liefere. Für diesen Fall müssen

¹³) Reik, Ann. Physik (6) 11, 270 (1953), im folgenden M I bezeichnet.

nun auch die Beweisführungen von Autoren, die nur die bekannten Gesetze benutzen, in sich widerspruchsfrei werden.

Dies wurde in M II für den Fall der Eyringschen Argumentation gezeigt, dies bemerkt Bjerrum in seiner Kritik der Brönstedschen Ableitung. Man kann es auch leicht bei kritischer Durchsicht der Formulierungen von Bjerrum und Christiansen erkennen.

Man kann also zusammenfassend über die physikalische Bedeutung des Zeitaxioms sagen, daß das Zeitaxiom den Charakter eines thermodynamischen Hauptsatzes besitzt, und zwar, daß es eine Verallgemeinerung des zweiten Hauptsatzes darstellt, in den es bei Beschränkung auf $t \rightarrow \infty$ übergeht.

Es soll noch eines bemerkt werden: Eine Theorie sollte in ihren Gleichungen nur Größen verwenden, die prinzipiell meßbar sind, nicht aber solche, über deren prinzipielle Nichtmeßbarkeit wir aus anderen Disziplinen der Physik Kenntnis haben.

Zu diesen nicht meßbaren Größen gehören zum Beispiel der quantenmechanische Transmissionskoeffizient des instabilen Freiheitsgrads im aktiven Zwischenzustand, die imaginäre Frequenz dieses Freiheitsgrades sowie die Konzentration des aktiven Zwischenzustandes, der ja niemals, infolge seiner kurzen Lebensdauer isolierbar, analysierbar oder sonstwie dosierbar ist.

Diese Größen treten alle in unserer Theorie nicht auf, im Gegensatz z. B. zur Theorie von Eyring (vgl. M II).

Es mag noch betont werden, daß diese Betrachtungen, die wir hier am Beispiel der chemischen Reaktionen durchgeführt haben, auch mit anderen Beispielen irreversibler Vorgänge angestellt werden können. Eine gründliche Analyse muß einem späteren Aufsatz vorbehalten bleiben.

§ VII. Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Wir sind bei der Behandlung der chemischen Reaktionen stets vom Zeitaxiom in Form von Gl. (III, 1) ausgegangen und haben gezeigt, daß man, um die Voraussetzungen für die Anwendung des Zeitaxioms, nämlich adiabatisch abgeschlossenes System, zu erhalten, im allgemeinen nicht nur das Reaktionssystem, sondern auch dessen Umgebung berücksichtigen muß.

Bei der Annahme eines isotherm-isochoren Verlaufes des Vorganges kamen wir zu dem Ergebnis, daß sich die Funktion s des adiabatischen Gesamtsystems durch die Funktion des isotherm isochoren Bestandteilsystems ausdrücken läßt.

Von besonderer Bedeutung ist aber die Behandlung isotherm-isobarer Systeme, insbesondere wegen deren technischer Wichtigkeit. Diese wollen wir jetzt betrachten.

Wir nehmen einen Vorgang, den wir allgemein so formulieren:

Anfangszustand \rightarrow Zwischenzustand \rightarrow Endzustand

und der isotherm und isobar verlaufe. Dann gilt

$$\left[\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_0^* - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_1 \right]_{\text{gesamt}} = \left[\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_0^* - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_1 \right]_{\text{System}} + \left[\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_0^* - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda} \right)_1 \right]_{\text{Umgebung}} \quad (\text{VII, 1})$$

Da der Vorgang isotherm verläuft und System und Behälter in bezug auf Energiegrößen verschiedene Vorzeichen besitzen, so gilt für den isothermen Anteil der

Entropie der Umgebung:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_0^* \text{ Umgebung, isotherm} = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial \lambda}\right)^*}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_1 \text{ Umgebung, isotherm} = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial \lambda}\right)_1}{T}. \quad (\text{VII, 2})$$

Der Vorgang verläuft aber auch isobar beim Druck p . Für den isobaren Anteil der Entropie der Umgebung gilt:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_0^* \text{ Umgebung, isobar} = -\frac{p \left(\frac{\partial v}{\partial \lambda}\right)^*}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_1 \text{ Umgebung, isobar} = -\frac{p \left(\frac{\partial v}{\partial \lambda}\right)_1}{T}. \quad (\text{VII, 3})$$

Demnach gilt

$$\left[\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)^* - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_1\right]_{\text{gesamt}} = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial \lambda}\right)^*}{T} - \frac{p \left(\frac{\partial v}{\partial \lambda}\right)^*}{T} + \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_0^* + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial \lambda}\right)_1}{T} + \frac{p \left(\frac{\partial v}{\partial \lambda}\right)_1}{T} - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_1$$

oder da $u + p \cdot v - T s = g$

$$\left[\left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)^* - \left(\frac{\partial s}{\partial \lambda}\right)_1\right]_{\text{gesamt}} = -\frac{\left[\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_0^* - \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_1\right]_{\text{isotherm, isobar}}}{T}. \quad (\text{VII, 4})$$

Bei unseren bisherigen Untersuchungen kamen wir stets damit aus, die Gleichungen für die Entropien (bzw. freien Energien) z. B. bei Gasen in der Form zu verwenden, in der der Einfluß der Molvolumina (mit anderen Worten der Einfluß des Drucks) und der Einfluß der Verdünnung (beschrieben durch den Molenbruch) zusammen betrachtet wurden.

Wir haben bisher also mit den Konzentrationen gerechnet. Dies empfiehlt sich aber nicht, wenn wir im folgenden die Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten betrachten wollen. Wir trennen also für das Folgende die beiden Einflüsse, die auf die Konzentration wirken und betrachten bei konstanten Werten für die Molenbrüche den Einfluß von Druckänderungen.

Es besteht sich also im folgenden

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_1 [T, p, x_1] \text{ und } \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_2 [T, p, x_2]$$

auf die Werte für Temperatur, Druck und Molenbruch,

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_0^* [T, p, 1]$$

auf Druck und Temperatur, während die Funktion in bezug auf den Molenbruch auf den Wert 1 normiert ist.

Das Zeitaxiom schreibt sich, wenn wir beachten, daß der Molenbruch jetzt die sich mit der Zeit ändernde Variable ist

$$\int_{x_0}^{x_i} \frac{dx_i}{\mu \left[e^{\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_1 - \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_0^*}{RT}} - e^{\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_2 - \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_0^*}{RT}} \right]} = -t \quad (\text{VII, 5a})$$

$$\frac{dx_i}{dt} = -\mu \left[e^{\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_1 - \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_0^*}{RT}} - e^{\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_2 - \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_0^*}{RT}} \right] \quad \mu = \frac{k T}{h} \quad (\text{VII, 5b})$$

$$\frac{dx_i}{dt} = -\mu e^{\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_1 - \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda}\right)_0^*}{RT}}. \quad (\text{VII, 5c})$$

Für uns ist im folgenden wichtig, daß, wie hier ohne Ableitung bemerkt,

$$\frac{\partial g}{\partial p} = v. \quad (v = \text{Gesamtvolumen}).$$

Man logarithmiert Gl. (VII, 5c) und differenziert sie nach dem Druck

$$\frac{\partial \ln \left(\frac{dx_i}{d\lambda} \right)}{\partial p} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \lambda} \right)_1 - \left(\frac{\partial v}{\partial \lambda} \right)^*}{RT}. \quad (\text{VII, 6})$$

Da $\left(\frac{\partial v}{\partial \lambda} \right)_1$ das Formel- oder Molvolumen des Anfangszustandes $\left(\frac{\partial v}{\partial \lambda} \right)^*$ das des Zwischenzustandes ist, ergibt sich allgemein, daß die Geschwindigkeit des Hinvorganges \rightarrow mit wachsendem Druck bei festgehaltenen Werten für Temperatur und Molenbruch zunimmt, wenn das Formelvolumen des Anfangszustandes größer ist als das des Zwischenzustandes und umgekehrt.

Als Beispiel betrachten wir eine Gasreaktion des Typs



Man hat zu beachten, daß¹⁴⁾

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \lambda} \right)_1 = g_{AB}(T, p, x_{AB}); \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda} \right)_2 = g_A(T, p, x_A) + g_B(T, p, x_B); \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda} \right)_0^* = g(T, p, 1).$$

Damit gilt für die Geschwindigkeit:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{\rightarrow} = - \frac{k T}{h} e^{\frac{g_{AB}(T, p, x_{AB}) - g^*(T, p, 1)}{RT}}; \quad \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\leftarrow} = - \frac{k T}{h} e^{\frac{g_A(T, p, x_A) + g_B(T, p, x_B) - g^*(T, p, 1)}{RT}}$$

oder, wenn man die freie Enthalpie des Gases pro Mol

$$g_i(T, p, x_i) = g_i(T, p, 1) + RT \ln x_i = g_i(T, 1, 1) + RT \ln p + RT \ln x_i$$

einsetzt,

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{\rightarrow} = - \frac{k T}{h} e^{\frac{g_{AB}(T, p, 1) - g^*(T, p, 1)}{RT}} x_{AB} = k'_{\rightarrow} x_{AB};$$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{\leftarrow} = - \frac{k T}{h} e^{\frac{g_A(T, p, 1) + g_B(T, p, 1) - g^*(T, p, 1)}{RT}} x_A \cdot x_B = k'_{\leftarrow} x_A \cdot x_B.$$

$$\frac{\partial \ln k'_{\rightarrow}}{\partial p} = 0; \quad (\text{VII, 7})$$

$$\frac{\partial \ln k'_{\leftarrow}}{\partial p} = \frac{V}{RT} \quad (V = \text{Molvolumen}). \quad (\text{VII, 8})$$

Daraus ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante in ihrer Druckabhängigkeit die bekannte thermodynamische Formel für den Spezialfall $AB \rightarrow A + B$

$$\frac{\partial \ln \frac{k'_{\leftarrow}}{k'_{\rightarrow}}}{\partial p} = \frac{\partial \ln K_g}{\partial p} = \frac{V}{RT}.$$

Wir wollen nun noch die Verhältnisse in kondensierten Phasen, vorwiegend in Lösungen, betrachten. Dort sind die Verhältnisse im allgemeinen komplizierter wie bei Gasen, da man hier die logarithmische Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Molenbruch nicht voraussetzen kann. Wir haben hier also die allgemeine Gl. (VII, 6) zu betrachten.

¹⁴⁾ Wenn nicht anders bemerkt, beziehen sich nicht indizierte Größen auf die gesamte im Reaktionsraum enthaltene Substanz, indizierte Größen jeweils auf ein Mol des Stoffes, dessen Formel indiziert wurde. Da die Molvolumina im Gaszustand (ideale Gase) alle gleich sind, wurden sie einheitlich mit V bezeichnet.

Eine Reihe von Reaktionen in Lösungen sind von verschiedenen Autoren¹⁵⁾ experimentell in bezug auf die Druckabhängigkeit ihrer Reaktionsgeschwindigkeit untersucht worden.

Dabei hat sich gezeigt, daß bei monomolekularen Zerfällen im allgemeinen eine Steigerung des Drucks die Reaktionsgeschwindigkeit etwas herabsetzt, während bei anderen Reaktionen der Druck die Reaktionsgeschwindigkeit etwas erhöht. Das ist auf Grund unserer Vorstellungen über den Zwischenzustand leicht zu begreifen. Bei monomolekularen Zerfällen wird der aktive Komplex ein größeres Volumen beanspruchen, wie das normale Molekül, bei bimolekularen Reaktionen wird der aktive Komplex ein kleineres Volumen besitzen, wie die beiden Moleküle, von denen die Reaktion ausgeht. Es soll darauf hingewiesen werden, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit in den Formeln dieses Paragraphen immer auf die zeitliche Änderung des Molenbruches bezieht. Die Konzentration ist dem Molenbruch proportional

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = x_i = \frac{v}{\sum n_i} c_i \quad v = \text{Gesamtvolumen}$$

Da die Kompressibilität von Lösungen gering ist, bedeutet ein Konstanthalten der Konzentration bei verschiedenen Drucken auch ein sehr angenähertes Konstanthalten der Molenbrüche. Die Ergebnisse der Gl. (VII, 6) können also auch angewendet werden, wenn man nicht Molenbrüche, sondern Konzentrationen gemessen hat. Dies wurde deshalb besonders betont, weil in dem zitierten Artikel von Newitt die Konzentrationen bei verschiedenen Drucken konstant gehalten wurden und dann der Druckeinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit verfolgt wurde.

Wenn man voraussetzt, daß die Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Molenbruch logarithmisch sei, was einer Einschränkung der allgemeinen Gl. (VII, 6) entspricht, was aber gerechtfertigt erscheint, so lange die Lösung der reagierenden Stoffe verdünnt ist, so erhält man für den Fall $AB \rightarrow A + B$

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln k_{x \rightarrow} = \frac{v_{AB} - v^*}{RT}; \quad \frac{\partial}{\partial p} \ln k_{x \leftarrow} = \frac{v_A + v_B - v^*}{RT}; \quad \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} = \frac{v_A + v_B - v_{AB}}{RT} \quad (\text{VII, 9})$$

allgemein

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln k'_{x \leftarrow} = \frac{v_{\text{links}} - v^*}{RT}; \quad \frac{\partial}{\partial p} \ln k'_{x \rightarrow} = \frac{v_{\text{rechts}} - v^*}{RT}; \quad \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} = \frac{v_{\text{rechts}} - v_{\text{links}}}{RT}. \quad (\text{VII, 10})$$

Diese Gleichungen wurden zuerst von Evans und Polanyi¹⁶⁾ auf Grund Gleichgewichtsthermodynamischer Ansätze abgeleitet. Sie sind Spezialfälle unserer allgemeinen Gl. (VII, 6).

Der Einfluß der Temperatur

Man logarithmiert die Gln. (IV, 14, 15), differenziert sie nach der Temperatur und erhält:

$$\frac{\partial \ln \left| \frac{dc}{dt} \right|_{\rightarrow}}{\partial T} = \frac{1}{T} - \frac{u_{AB}(T) - u^*(T)}{RT^2} \quad (\text{VII, 11})$$

$$\frac{\partial \ln \left| \frac{dc}{dt} \right|_{\leftarrow}}{\partial T} = \frac{1}{T} - \frac{u_A(T) + u_B(T) - u^*(T)}{RT^2} \quad (\text{VII, 12})$$

¹⁵⁾ D. M. Newitt, Chemie-Ingenieur, Bd. III, 4, S. 50.

¹⁶⁾ M. Evans u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 875 (1935); **33**, 448 (1937).
M. Polanyi, J. chem. Soc. London, April 1937, 629; Nature **139**, 575 (1937).

für logarithmische Verdünnungsabhängigkeit (Gase)

$$\frac{\partial \ln k_{\rightarrow}}{\partial T} = \frac{1}{T} - \frac{u_{AB}(T) - u^*(T)}{RT^2} \quad (\text{VII, 13})$$

$$\frac{\partial \ln k_{\leftarrow}}{\partial T} = \frac{1}{T} - \frac{u_A(T) + u_B(T) - u^*(T)}{RT^2} \quad (\text{VII, 14})$$

Dazu ist folgendes zu bemerken:

Die Größen $u(T)$ sind Temperaturfunktionen, nicht Konstante! Sie sind verschieden von den Größen u der Gln. (IV, 26, 27ff). Diese Größen sind temperaturunabhängig, sie stellen die Aktivierungsenergien am absoluten Nullpunkt dar.

Häufig werden sich allerdings die temperaturunabhängige Nullpunktsenergie der Aktivierung und die „wahre Aktivierungsenergie“ in ihrem Zahlenwert wenig unterscheiden.

Eine dritte Aktivierungsenergie ist die experimentelle Aktivierungsenergie, die gemäß

$$\frac{\partial \ln k_{\leftarrow}}{\partial T} = - \frac{\Delta u_{\text{exp}}}{RT^2} \quad (\text{VII, 15})$$

bestimmt wird. Der Zusammenhang zwischen wahrer und experimenteller Aktivierungsenergie ist auf Grund der Gln. (VII, 14, 15) gegeben durch:

$$\frac{\Delta u_{\text{exp}}}{RT^2} = \frac{u_A(T) + u_B(T) - u^*(T) - RT}{RT^2} = \frac{\Delta u_{\text{wahr}} + RT}{RT^2} \quad (\text{VII, 16})$$

Nur die Nullpunktsenergie der Aktivierung hängt in einfacher Weise vom Termsystem der bei der Reaktion beteiligten Moleküle, sowie dem des Zwischenzustandes ab (vgl. Gln. IV, 26, 27ff.). Bereits die Größe Δu_{wahr} ist in komplizierter Weise durch die elektronischen, oscillatorischen, rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade bestimmt.

Beachtet man nun noch die Gl. (VII, 16), so ist leicht zu sehen, daß die experimentelle Aktivierungsenergie (die häufig in Wirklichkeit eine experimentelle Aktivierungsenthalpie ist) uns nicht mehr als einen sehr groben Überblick über den molekularen Mechanismus der Reaktion liefern kann.

Wir haben uns in den Paragraphen IVff. am Beispiel der chemischen Reaktionen jeweils nur mit Vorgängen befaßt, bei denen sich im Laufe der Zeit nur eine unabhängige Zustandskoordinate (die Reaktionslaufzahl λ) änderte. Wir gehen in der nächsten Mitteilung dazu über, Vorgänge zu betrachten, bei denen sich gleichzeitig mehrere Zustandskoordinaten ändern, wobei wir besonders den Fall betrachten, daß die Änderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge nicht unabhängig voneinander sind. Das führt uns auf Phänomene, wie sie in der Theorie von Onsager-Meixner-de Groot behandelt werden.

Karlsruhe, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1952.)

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74;
für den Anzeigenteil: Willy Huhn (Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage G.m.b.H.),
Berlin C 2, Neue Grünstraße 18, Fernruf: 20 12 97. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 2
Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18B, Fernruf: 63 105, 63 781
Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1264 des Amtes für Literatur und Verlagswesen
der Deutschen Demokratischen Republik

Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 26/53

3)

4)

en
g.

er
n.
5)

5)

gs-

6)

em
gl.
k-
.
lle
ie
us

k-
ne
en
ch
all
ht
rie

4;
.),
2
81
en

53

Geg
Unt
Prof

Jäh

Wah
rage
orga
gebe
die l
zieh

Ze

Prof

Jäh

Die
phis
zwei
Sie
Eins
deut
auch

Jäh

Die
192
was
ins
Eins
(Die

JO

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, erweitert von GUSTAV TAMMANN.
Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und ständiger Mitarbeit von
Prof. Dr. W. KLEMM, Münster i. W., und Prof. Dr. R. SCHWARZ, Aachen
herausgegeben von

Prof. Dr. G. RIENÄCKER, Rostock

Jährlich 4 Bände mit je 6 Heften. Gr. 8°. Jeder Band DM 24.— zuzüglich
Postgebühren. Band 271 (1953) im Erscheinen

Während ihres jahrzehntelangen Bestehens hat die Zeitschrift unter Leitung der hervor-
ragendsten Fachleute stets den Platz der wichtigsten Fachzeitschrift der deutschen an-
organischen Chemiker und zahlreicher ausländischer Fachgenossen innegehabt. Heraus-
geber und Verlag sind stets bemüht, das Werk in diesem Sinne fortzuführen und haben
die berechtigte Hoffnung, der Wissenschaft und der Wiederanknüpfung friedlicher Be-
ziehungen zwischen den Wissenschaftlern der verschiedenen Länder zu dienen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. H. FRIESER
Dresden

Dr. H. E. J. NEUGEBAUER
Montreal

Prof. Dr. E. STENGER
Kreuzwertheim a. M.

herausgegeben von Dr. H. ARENS, Dessau

Jährlich 1 Band mit 12 Heften. Gr. 8°. Jeder Band DM 28.— zuzüglich
Postgebühren. 1953 erscheint Band 48

Die Zeitschrift ist eine Sammelstätte für alle Arbeiten auf wissenschaftlich-photogra-
phischem Gebiete, die Aufklärung photographischer Vorgänge im weitesten Sinne be-
zwecken oder Anwendungen der Photographie in Wissenschaft und Technik behandeln.
Sie wendet ihr Interesse allem zu, was mit der Physik und Chemie der Strahlungen mit
Einschluß der Elektronenlehre zusammenhängt. Ebenso kommen, entsprechend der Be-
deutung der Farbenphotographie für das moderne wissenschaftliche und kulturelle Leben,
auch Gebiete der wissenschaftlichen Farbenlehre zu Wort.

Die Sterne

Monatsschrift über alle Gebiete der Himmelskunde

Gegründet von ROBERT HENSELING

Unter Mitwirkung von Dr. H. Strassl, Bonn

herausgegeben von

Prof. Dr. C. HOFFMEISTER, Sonneberg

Jährlich erscheinen 12 Hefte. 8°. Bezugspreis halbjährlich DM 7.20 zuzüglich
Postgebühren. 1953 erscheint der 29. Jahrgang

Die Zeitschrift „Die Sterne“ ist keine Neugründung. Sie erscheint bereits seit dem Jahre
1921 und kann mit ihren 28 Jahrgängen schon darauf Anspruch erheben, das zu besitzen,
was man Tradition nennt. Daß sie nach einer Unterbrechung von fast 5 Jahren wieder
ins Leben getreten ist, bedeutet indessen nicht nur die Erneuerung einer bewährten
Einrichtung, sondern die Erfüllung eines Wunsches vieler ihrer früheren Freunde.

(Die Ladenpreise entsprechen den Bestimmungen der Preisanordnung Nr. 234 vom 15. Juli 1949)

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



PHOTOZELLEN
für jeden Zweck

für Forschung
für Technik
für Tonfilm

Sonderliste Nr. 504
Sonderliste Nr. 503
Sonderliste Nr. 501

DEUTSCHE GLÜHLAMPEN-GESellschaft
PRESSLER
LEIPZIG G1

PRESSLER ZELLEN

Organische Chemie in Frage und Antwort

Von Dr. ELSE BRANDT, Berlin

2., verbesserte Auflage. 120 Seiten mit
3 Abbildungen im Text. 1953. DIN A 5.
DM 3.50

(Der Ladenpreis entspricht den Bestim-
mungen der Preisanordnung Nr. 234 vom
15. Juli 1949)

JOHANN AMBROSIOUS BARTH/VERLAG/LEIPZIG

Neuerscheinung!

Größengleichungen, Einheiten und Dimensionen

von Dr. phil., Dr. Ing. e. h., J. WALLOT,
Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Karlsruhe

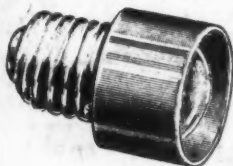
VIII, 216 Seiten. 1953. Gr. 8°. DM 14.70, Leinen DM 16.35

Jeder Vertreter der exakten Naturwissenschaften und jeder Techniker hat bei seiner Berufsarbeit zahlenmäßig mit physikalischen Größen zu rechnen. Dabei bereitet die Handhabung der Einheiten und Einheitssysteme erfahrungsgemäß auch dem in mathematischen und physikalischen Überlegungen nicht Ungeübten immer wieder eigentümliche Schwierigkeiten. Der Verfasser will dazu beitragen, diese zu überwinden. Er hat sich seit langem mit dem Gebiet beschäftigt, nicht nur durch das Studium der Literatur, sondern auch in zahlreichen Diskussionen und eigenen Arbeiten. Abstrakte erkenntnistheoretische oder mathematische Untersuchungen sind vermieden; im Vordergrund steht überall die Aufhellung der physikalischen Zusammenhänge und die Nutzbarmachung der ganzen Lehre für die wissenschaftliche Forschung und technische Entwicklung.

(Der Ladenpreis entspricht den Bestimmungen der Preisanordnung Nr. 234 v. 15. Juli 1949)

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

CdS-KRISTALLZELLEN



Die neue hochempfindliche Widerstandszelle für
Strahlungsmessungen im sichtbaren, UV- u. Röntgen-
gebiet für α -, β - und γ -Strahlen.

Verlangen Sie unsere Liste 1/K.

DR. B. LANGE

Berlin-Zehlendorf · Hermannstraße 14-18
Telefon Nr. 84 81 22 · Telegr.-Adr.: Photozelle



t
in
tt
5.

-
m

6